



CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID



INFLUENCIA DEL PROCESAMIENTO EN LOS MECANISMOS DE SCATTERING DE LUZ EN CERÁMICAS DE ALÚMINA TRANSPARENTES

Memoria presentada por
GUSTAVO MATA OSORO

Para optar al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS FÍSICAS

Bajo la dirección del
Doctor **CARLOS PECHARROMÁN GARCÍA**
Investigador Científico del ICMM-CSIC

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid
Madrid 2011

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. Introducción	3
1.1.1. Ventanas ópticas	3
1.1.2. Propiedades ópticas de las ventanas ópticas.....	6
1.1.2.1. Materiales cerámicos isotrópicos	8
1.1.2.2. Materiales cerámicos anisotrópicos.....	10
1.1.3. Sinterización por métodos convencionales	12
1.1.4. Sinterización asistida por presión.....	14
1.2. Objetivos	17
1.3. Bibliografía	19

CAPÍTULO 2. TÉCNICAS Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

2.1. Procesamiento	27
2.1.1. Medidas reológicas	27
2.1.2. Potencial Zeta	28
2.1.2.1. Programa Hamaker.....	28
2.1.3. Colado en campo magnético	29
2.1.4. Densidad geométrica.....	29
2.1.5. Sinterización	30
2.1.5.1. Estudio dinámico de la sinterización	30
2.1.5.2. Horno	31
2.1.5.3. Tratamiento post-HIP.....	31
2.2. Caracterización de los materiales Finales y de partida	32
2.2.1 Difracción de rayos X.....	32
2.2.2 Análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG).....	32
2.2.3. Medida de la densidad aparente.....	32
2.2.4. Caracterización microestructural.....	33
2.2.4.1. Pulido de las muestras	33
2.2.4.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	34

2.2.4.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	35
2.2.4.4. Microscopio de fuerzas atómicas.....	37
2.2.5. Medidas opticas.....	38
2.2.5.1. Medidas transmitancia.....	38
2.2.6. Ensayos Mecánicos	38
2.2.6.1. Indentación Vickers.....	38
2.2.6.2. Ensayo de flexión en tres puntos	39
2.3. Bibliografía	42

CAPÍTULO 3. PRODECIMIENTO TEÓRICO

3.1. Introducción	45
3.2. Aproximación Rayleigh-Gans-Debye para esferas anisotrópicas.....	49
3.3. Propiedades ópticas	59
3.4. Comparación con modelos teóricos previos.....	62
3.5. Bibliografía	64

CAPÍTULO 4. PROCESAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

4.1. Introducción	69
4.2. materiales de partida	69
4.3. Procesamiento	71
4.4. Búsqueda de los parámetros reológicos para el Colaje de alúminas transparentes	74
4.4.1 .Alúmina nanométrica TM-DAR	74
4.4.2 Alúmina en campo magnético	77
4.4.2.1. Introducción	77
4.4.2.2. Parámetros que afectan a la orientación de cristales mediante un campo magnético.....	78
4.4.2.3. Parámetros óptimos.....	82
4.5. Preparación de suspensiones	85

4.6. Colado de la suspensión.....	85
4.6.1 . Colado de suspensiones de alúmina nanométrica TM-DAR.....	86
4.6.2. Colado de suspensiones de alúmina en campo magnético.....	87
4.7. Proceso de calcinación y sinterización para alúminas Transparentes.....	90
4.7.1. Calcinación	90
4.7.2. Sinterización	92
4.7.2.1. Alúmina nanométrica TM-DAR.....	92
4.7.2.2. Alúmina colada en campo magnético	92
4.7.3. Sinterizado de las muestras	94
4.7.4. Tratamiento post-sinterizado.....	95
4.8. Caracterización microestructural.....	95
4.8.1. Alumina nanométrica TM-DAR	95
4.8.1.1. Influencia de la atmósfera y temperatura en muestras sinterizadas durante 2 horas.....	95
4.8.1.2. Influencia de la atmósfera y la temperatura en muestras sinterizadas durante 50 horas	97
4.8.1.3. Mecanismos de crecimiento de grano: influencia de la atmósfera.....	100
4.8.1.4. Estudio de mecanismos de crecimiento de Grano	101
4.8.1.5. Influencia del tratamiento HIP	105
4.8.1.6. Orientaciones de las muestras.....	107
4.8.2. Alumina orientada en campo magnético.....	108
4.8.2.1. Influencia del dispersante en la orientación.....	108
4.8.2.2. Influencia de la orientación en la microestructura	111
4.9. Bibliografía	114

CAPÍTULO 5. PROPIEDADES ÓPTICAS Y MECÁNICAS

5.1. Propiedades ópticas.....	123
5.1.1. evidencia experimental de los modelos de scattering.....	123
5.1.1.1. Scattering de luz por granos	123
5.1.1.2. Scattering de luz por poros.....	126
5.1.2. Correlación entre los parametros de Sinterización y el scattering de luz.....	131
5.1.2.1. Caracterización óptica de muestras sinterizadas durante 2 horas	131
5.1.2.2. Caracterización óptica de muestras sinterizadas durante 50 horas	136
5.1.2.3. Caracterización óptica de muestras con tratamiento post-HIP	141
5.1.2.4. Condiciones óptimas de sinterización.....	144
5.2. Propiedades mecánicas	145
5.2.1. Introducción	145
5.2.2. Dureza vickers y resistencia a la flexión	145
5.3. Bibliografía.....	148

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

6.1. Conclusiones	151
-------------------------	-----

PUBLICACIONES DERIVADAS DE LA MEMORIA.....	155
---	------------

Capítulo 1

Introducción y objetivos

1.1. INTRODUCCIÓN

1.1.1. VENTANAS ÓPTICAS

Una ventana óptica es un elemento que permite la transmisión de una determinada radiación electromagnética entre dos medios, manteniendo éstos separados. En la actualidad, las familias de materiales susceptibles de ser utilizadas como ventanas ópticas, se reducen a unas pocas series de compuestos. De hecho, sólo determinados vidrios de sílice, polímeros y monocristales transparentes (fundamentalmente: haluros, corindón, cuarzo, diamante, silicio, germanio, sulfuro y seleniuro de zinc) se emplean en este tipo de aplicaciones.

Por otra parte, los materiales ópticos tradicionales en medios hostiles, se degradan rápidamente. Todo ello hace que exista un creciente interés en que estos materiales tengan, además de estabilidad química frente a agentes externos, buenas propiedades mecánicas (dureza, tenacidad, resistencia a la flexión), buena resistencia al choque térmico etc.

En concreto, en la industria aeronáutica y aeroespacial se requieren ventanas ópticas transparentes a las longitudes de onda del infrarrojo y del visible. Los problemas en estas aplicaciones surgen como consecuencia de las altas velocidades. Según se aumenta la velocidad de vuelo también lo hace la temperatura de trabajo de los componentes debido al rozamiento con el aire [1], y por tanto, a los materiales se les exige tener una buena resistencia al choque térmico [2]. El choque térmico depende de propiedades intrínsecas del material, como la conducción térmica, y extrínsecas, como la resistencia a la fractura [3]. Otro de los problemas que se presentan relacionados a altas velocidades es el impacto de pequeñas partículas, sólidas y líquidas (lluvia), que no sólo pueden deteriorar la superficie por impacto directo, reduciendo la transmitancia de la ventana, sino que además, pueden llegar a producir su rotura [4, 5]. Es difícil que un solo material reúna todos estos requerimientos. En concreto, los materiales tradicionalmente usados para ventanas en el infrarrojo no soportan estos impactos [6] (Figura 1). Por tanto, los materiales susceptibles de ser usados como ventanas ópticas en este tipo de aplicaciones, deben tener al mismo tiempo una alta dureza y una alta resistencia a la fractura [7]. Además, es muy importante que las ventanas ópticas puedan tener formas complejas tanto para mantener la línea

aerodinámica, como para mejorar el campo de visión de los dispositivos optoelectrónicos que protegen [8](Figura 2.a).



Figura 1. Ventana al infrarrojo de sulfuro de zinc rota por el impacto de zinc y ventana de fluoruro de magnesio deteriorada por el impacto de partículas atmosféricas.

En la industria de alumbrado de alta potencia, los materiales tienen que ser transparentes en el rango del visible [9](Figura 2.b). Además, se les exige que mantengan sus propiedades ópticas durante el mayor periodo de tiempo posible bajo condiciones hostiles, tales como la corrosión por diferentes agentes químicos como por plasmas que pueden alcanzar elevadas temperaturas, cercanas a los 1250°C [10], por lo que el material tiene que poseer una buena estabilidad química. Por otro lado, debido a la rapidez con la que se alcanza la temperatura de trabajo y a que los ciclos de enfriamiento son muy cortos, a los materiales también se les exige poseer una buena resistencia al choque térmico.

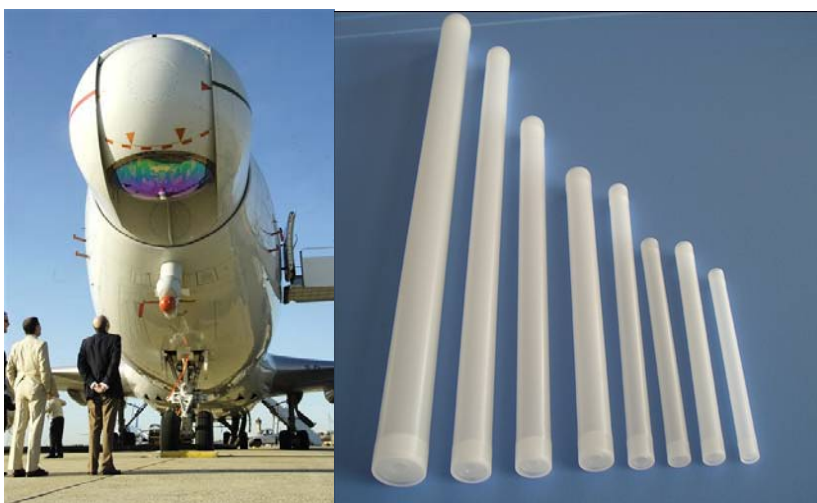


Figura 2. a) Sistema de protección para un sistema laser en la industria aeronáutica. **b)** Lámparas de alta potencia fabricadas con alúmina policristalina.

El uso de ventanas transparentes al visible como elemento de blindaje, requiere altas durezas que absorban impactos, así como bajas densidades que reduzcan el peso y el volumen de los laminados de vidrios y polímeros usados normalmente [11-13].

El material más usado en las aplicaciones descritas, que cumple la mayoría de los requisitos termo-mecánicos, y que a su vez es transparente entre 0.15 y 7 μm , es el zafiro. El zafiro es un monocristal de óxido de aluminio con estructura corindón [14], que presenta unas excelentes propiedades ópticas, mecánicas, térmicas, y una alta estabilidad química. A pesar de las mejoras realizadas en los últimos años en las técnicas de crecimiento como intercambio de calor (HEM), Stepanov (EFG) [15] y Kyropoulos [16], estos tipos de técnicas no permiten el crecimiento de monocristales con formas complejas. Además, el crecimiento de láminas y cilindros de estos monocristales no es sencillo; así, el tamaño máximo que se puede conseguir está limitado a 60x23 cm² y 34 cm de diámetro para láminas y cilindros respectivamente [17, 18]. Las dificultades en el crecimiento de estos monocristales, mediante estas técnicas, tienen como consecuencia un incremento del precio con el tamaño (Figura 3.a) [19]. Como consecuencia de sus excelentes propiedades mecánicas, el mecanizado de grandes monocristales cilíndricos para la obtención de formas complejas, entraña numerosas dificultades. Al ser un material anisotrópico, éste presenta diferentes propiedades mecánicas y ópticas según la posición en superficies curvadas, las cuales deben ser corregidas para mejorar la transmitancia. Además, el mecanizado del monocristal tiende a sufrir desconchamientos debido a la tenacidad del material [20]. Como consecuencia, el precio final de fabricación de monocristales con forma compleja se multiplica varios órdenes de magnitud respecto precio de formas planas; por ejemplo, un monocristal de zafiro con forma semiesférica de 15cm de diámetro tiene un coste estimado de unos 15000 euros frente al de una ventana plana que cuesta solo 50 euros.

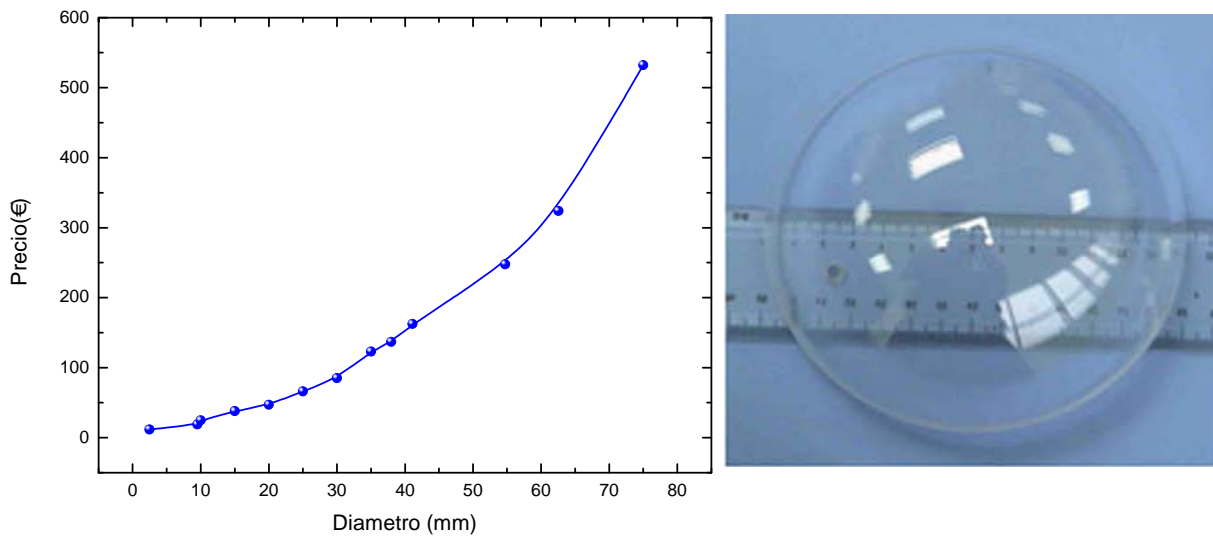


Figura 3. a) Precio de discos de monocristal de zafiro en función del diámetro del monocristal. **b)** Semiesfera de monocristal de zafiro [16].

La suma de todos estos inconvenientes y dificultades ha hecho que en los últimos años se haya buscado el desarrollo de nuevos materiales que cubran toda la serie de requisitos para estas aplicaciones. Gracias a las buenas propiedades termo-mecánicas hasta altas temperaturas, la posibilidad de transparencia, posibilidad de obtención de formas y complejas y bajo precio, los materiales cerámicos policristalinos se están erigiendo como una de las mejores soluciones a todos los requerimientos exigidos.

1.1.2. PROPIEDADES ÓPTICAS DE LAS VENTANAS ÓPTICAS

Además de las mencionadas propiedades mecánicas descritas anteriormente, el requisito fundamental que deben de cumplir los materiales es la transparencia. Por tanto, se debe tener en cuenta que las pérdidas de luz debidas a procesos de absorción, deben reducirse al máximo. Razón por la cual sólo materiales no absorbentes de alta pureza son utilizados para la fabricación de elementos transparentes.

La ventana espectral para la que un material es transparente está acotada de la siguiente manera:

- Para longitudes de onda corta (UV), la radiación es absorbida mediante la excitación de electrones. La frecuencia de onda de corte es conocida como el borde Urbach [21]
- Para longitudes de onda larga (IR), la radiación es absorbida por la excitación de los modos vibracionales de la red, fonones, causando que los átomos oscilen con mayor amplitud alrededor de sus posiciones de equilibrio [22].

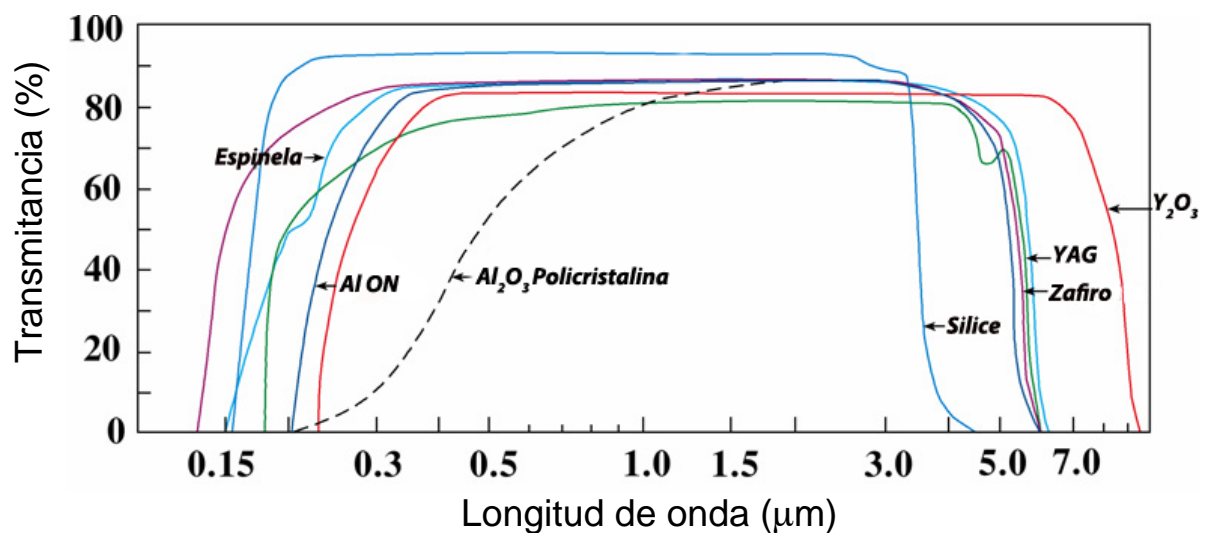


Figura 4. Transmitancia frente a longitud de onda para diferentes materiales

La absorción producida entre estas dos regiones de fuerte absorción, infrarroja y ultravioleta, es extrínseca al material y debida a que, inevitablemente, los materiales suelen presentar defectos que producen scattering de luz o absorción. Estos procesos impiden que la luz se propague linealmente, disminuyendo de este modo la transmitancia del material. Desde el punto de vista electromagnético, un defecto es una región con diferente índice de refracción, de modo que cuanto más grande sea esta diferencia, mayor es el scattering de luz. Los defectos más comunes presentes en los materiales son: poros, dislocaciones por tensiones, impurezas, grupos-OH, defectos entre granos y birrefringencia del material, Figura 5. Los efectos del scattering de luz se describen mediante la resolución de las ecuaciones de Mie, aunque por sencillez se usan diferentes aproximaciones[23].

1.1.2.1. Materiales cerámicos isotrópicos

El scattering de luz producido por pequeños poros [24] es el mayor problema en los materiales cerámicos policristalinos. Cuando los poros son de tamaño pequeño comparado con la longitud de onda incidente, el coeficiente de absorción es proporcional a $(a/\lambda)^4$, scattering Rayleigh [23]. Para minimizar, e incluso eliminar la contribución del scattering de poro, la porosidad remanente debe ser menor a 0.5% y a su vez, el tamaño del poro debe de ser lo menor posible. Según el criterio de Rayleigh el tamaño del poro debe de ser al menos diez veces más pequeño que la longitud de onda de la luz incidente, es decir, en el caso concreto del visible, el mayor tamaño de poro debe de ser menor de 50 nm.

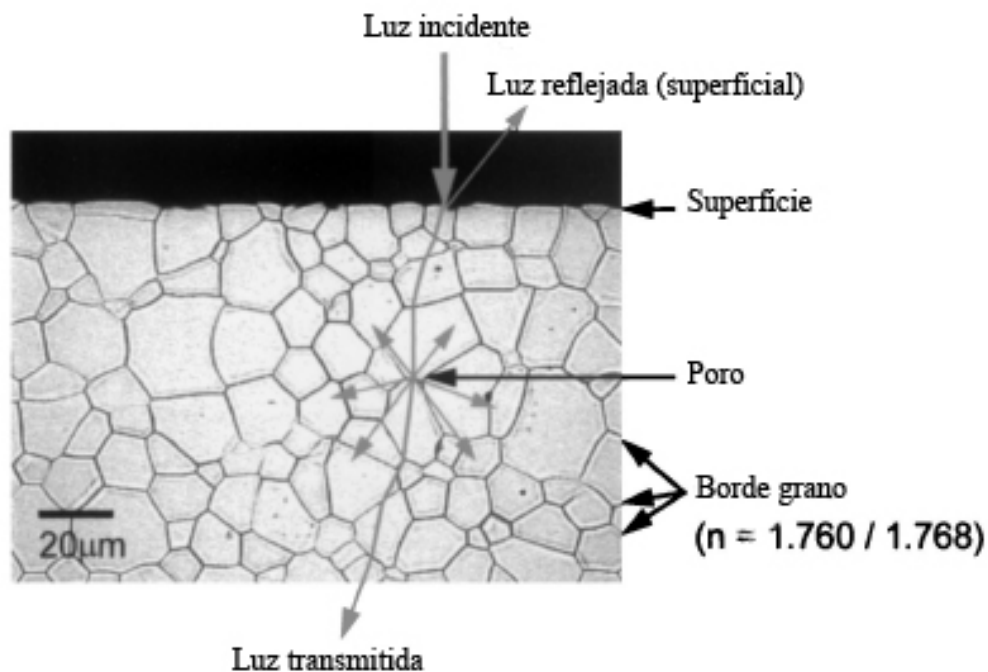


Figura 5. Esquema de los diferentes scattering de luz en la alúmina [25].

Los materiales cerámicos más usados debido a su isotropía óptica, y por tanto ausencia de scattering de grano, son la itria, el oxinitruro de aluminio y la espinela.

El Oxinitruro de Aluminio (Al_2O_3-AlN) es un material en claro auge debido a sus buenas propiedades térmicas y mecánicas aunque menores que las del zafiro, Tabla I [11, 26-28]. Presenta una estructura cristalina cúbica, debido a que la incorporación de nitrógeno dentro del óxido de aluminio estabiliza la fase espinela [29]. La transparencia se

obtiene mediante la sinterización de un conformado en verde. Este uno de los mayores problemas que presenta, ya que las temperaturas y tiempos de sinterización necesarios para la obtención de la transmitancia entre 0.3 y 6 μm (Figura 6), son altos $<1800^{\circ}\text{C}$ y <20 horas respectivamente [30]. Estas altas temperaturas conllevan tamaños de grano grandes, 150-200 μm y un alto coste en la fabricación del material. Por tanto las investigaciones sobre este material se están centrando en la búsqueda de una fase líquida que reduzca la temperatura de sinterización [31]. Además este material, sólo es estable para determinadas presiones parciales de oxígeno y nitrógeno a altas temperaturas [32].

La espinela (MgAl_2O_4) es un material isotrópico con buenas propiedades mecánicas y buena transparencia, entre 0.3 y 7 μm (Figura 6). Las primeras ventanas transparentes de espinela eran fabricadas a altas temperaturas aprovechando que durante el sinterizado no se producen poros intragranulares siempre que no se dé un crecimiento de grano exagerado [33, 34]. El problema de estas ventanas era sus bajas propiedades mecánicas debido a sus grandes tamaños de grano, 50-300 μm [35]. El desarrollo de polvos de espinela de tamaño nanométrico ha permitido sinterizar compactos de espinela mediante HIP a bajas temperaturas ($<1300^{\circ}\text{C}$) obteniendo un material final con granos nanométricos y libres de porosidad. Gracias a su carácter nanométrico los compactos obtenidos mediante esta técnica presentan unas buenas propiedades mecánicas, dureza de 15GPa, y gracias a la baja porosidad y pequeño tamaño de poro ha permitido la fabricación de láminas transparentes de varios cm de espesor [36]. Esto ha hecho de la espinela un material cada vez más demandado [36-40]. Posee peores propiedades térmicas y mecánicas que el ALON, Tabla I, pero un precio de fabricación más bajo. El mayor problema de estos materiales es que reacciona con los vapores de sodio y es incompatible con los haluros de tierras raras [9].

La itria se empezó a investigar como ventana al infrarrojo medio, pero este material también es transparente al visible [41, 42]. Los mayores problemas que presenta son su alta solubilidad en tierras raras [43], su baja conductividad térmica y propiedades mecánicas peores que las del zafiro, Tabla I.

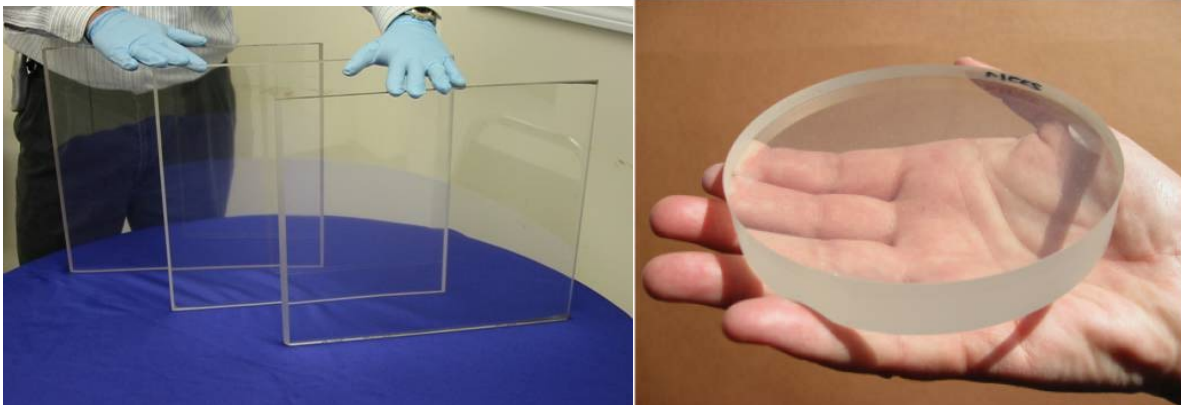


Figura 6. Muestras de ALON y espinela transparentes

1.1.2.2. Materiales cerámicos anisotrópicos

Con los procesos de scattering definidos hasta ahora, es posible describir la transmitancia de monocristales y materiales policristalinos isotrópicos, pero no es suficiente para materiales policristalinos anisotrópicos, como la alúmina. Los materiales anisotrópicos presentan además scattering de grano [25], que se produce por la pequeña diferencia de índices de refracción en las intercaras de los cristales anisotrópicos. Para la α -alúmina el grado de birrefringencia, es decir, la diferencia entre el índice de refracción ordinario y extraordinario, es pequeña, $\Delta n=0.008$ o $\Delta n/n=4.510^{-3}$ ($n_o=1.7638$ y $n_e=1.7556$ a 700 nm), pero suficiente blanquear la mayoría de las cerámicas anisotrópicas, y en concreto la α -alúmina. Cuando los granos son comparables a la longitud de onda incidente, el coeficiente de absorción es proporcional a $(a/\lambda)^2$. Esta aproximación es conocida como Rayleigh-Gans-Debye [25]. En los materiales anisotrópicos, cuando el tamaño de grano es mucho mayor que la longitud de onda, el scattering es independiente de la longitud de onda y es conocido como régimen de difracción anómala [44, 45].

La α -alúmina (Al_2O_3) es el óxido de aluminio con estructura corindón (Figura 7). Es un material anisotrópico y con buenas propiedades termo-mecánicas, Tabla I. Gracias a las investigaciones de Coble en la sinterización de alúmina en diferentes atmósferas, se abrió la posibilidad de fabricar alúminas translúcidas [46, 47]. La eliminación de la porosidad para conseguir la translucidez se consiguió mediante la sinterización en hidrógeno, causante del crecimiento exagerado de grano, que conlleva un empeoramiento de sus propiedades

mecánicas y ópticas [48]. Los materiales obtenidos mediante este método son usados en la industria del alumbrado de alta potencia[10].

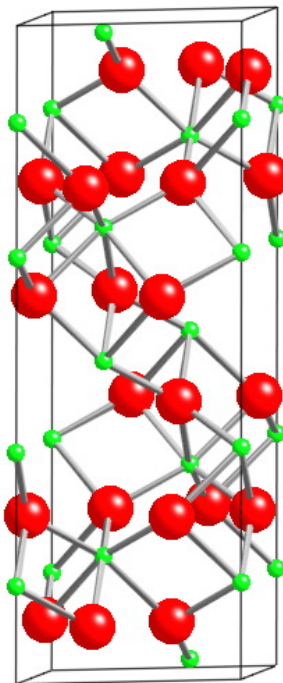


Figura 7. Estructura de corindón de la alúmina, en rojo los aluminios en verde los oxígenos.

Gracias al reciente desarrollo de polvos de alúmina con tamaños nanométricos($\sim 200\text{nm}$), de alta pureza, sin aglomerados, fáciles de dispersar y con baja temperatura de sinterización sumado al desarrollo de nuevas técnicas para densificar totalmente los materiales sin crecer el tamaño de grano ha abierto una nueva vía para la obtención de materiales transparentes basados en alúmina nanoestructurada [49-51](Figura 8). Las propiedades ópticas y mecánicas de la alúmina nanoestructurada son mejores que las de la alúmina con tamaño final micrométrico, Tabla I.

Material	Densidad (gcm^{-3})	Resistencia a la flexión (Mpa)	Dureza Vickers (GPa)	Tenacidad ($\text{Mpa m}^{-1/2}$)	Resistencia al choque térmico (Wm^{-1})
Zafiro (eje-a)	3.98	745	22	2.4	1820
Zafiro (eje-c)	3.98	450	16	1.2	1018
ALON	3.63	319	18	1.4	755
Espinela	3.58	200	14.5	1.9	185
Itria	5.03	160	6.6	0.7	191
Alúmina micro	3.98	250	18	1.8	624
Alúmina submicro	3.98	620	21	2.6	1612

Entre estos compuestos nos hemos centrado en la α -alúmina con tamaño de grano final nanométrico, debido a que su resistencia a la flexión, dureza, modulo de Young y tenacidad son los mejores entre los óxidos [52-57]. Además, presenta unas propiedades mecánicas mejores que las del zafiro, ya que al ser un material policristalino, se eliminan las anisotropías mecánicas [58].

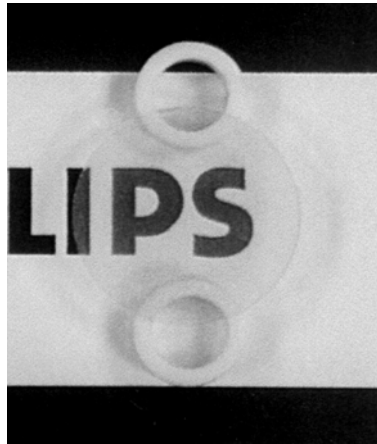


Figura 8. Muestra de alúmina nanométrica presinterizada y con tratamiento post-HIP [25].

Sin embargo el procesamiento de una cerámica transparente de alúmina es un reto debido a la anisotropía de los granos. La principal limitación para la obtención de la transparencia, es el tamaño de grano de partida, ya que condiciona el tamaño de grano final [51]. Una vez satisfecho este requisito, es necesario densificar el material eliminando la porosidad y controlando el crecimiento de grano. Existen diversas técnicas para conseguir la mayor eliminación de porosidad sin que crezca el tamaño de grano y de poro. Las clasificaremos en sinterizados por métodos convencionales, y sinterizados asistidos por presión.

1.1.3. SINTERIZACIÓN POR MÉTODOS CONVENCIONALES

La sinterización convencional consiste en la eliminación de la porosidad de un compacto en verde mediante el único uso de energía térmica. Los métodos más usados para conformar un compacto en verde de alúmina son:

- Conformación por vía seca. La compactación del polvo se realiza mediante presión. Las variantes más usadas por el prensado uniaxial y el prensado isostático (CIP)[59].

- Conformación por vía húmeda. Requiere la preparación de suspensiones coloidales estables. La consolidación de las suspensiones se puede realizar mediante diferentes procesos: colado en molde, colado en cinta, gelificación en molde, filtrado etc. [60-63]

A través de estas técnicas, es fundamental conseguir compactos con poros menores que el tamaño medio de grano de la alúmina, y la obtención de un empaquetado con densidad próxima al 64%, para facilitar la densificación del material durante la etapa de sinterizado [64]. A través de la preparación de suspensiones y posterior colado es posible obtener estas altas densidades en verde y además tiene la ventaja de la posibilidad de obtener formas complejas [65].

Una vez conformado el verde, el siguiente paso es la sinterización. Este paso consiste en la eliminación de la porosidad mediante la difusión en estado sólido entre partículas, inducida por temperatura [66]. La unión entre partículas ocurre a temperaturas inferiores a las de fusión del material, pero la temperatura ha de ser lo suficientemente elevada como para permitir una velocidad de difusión mínima de átomos entre las partículas [67]. En la Figura 9 se representa de forma esquemática el proceso de sinterización mediante la aplicación de la energía térmica.

La sinterización va acompañada de una disminución de la energía libre del sistema [68]. Las fuerzas que propician esta disminución de la energía libre del sistema son conocidas comúnmente como fuerzas conductoras. Estas fuerzas conductoras pueden ser la curvatura de la superficie de las partículas, la presión externa aplicada o la reacción química.

En ausencia de presión externa aplicada y de reacción química, la curvatura de la superficie de las partículas proporciona la fuerza conductora necesaria para producir la sinterización.

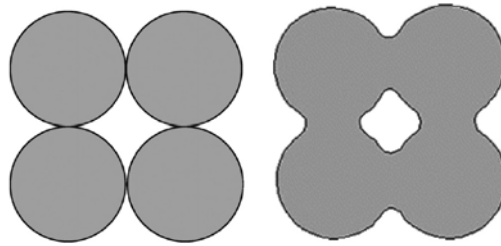


Figura 9. Representación esquemática del proceso de sinterización en que se observa como las partículas individuales se fusionan entre sí eliminando los poros.

El control del crecimiento del tamaño de grano durante la etapa de sinterizado es fundamental, se puede realizar de diferentes maneras:

- Mediante el dopado de la alúmina con materiales que faciliten la eliminación de poro e inhiban el crecimiento de grano. El dopado más estudiado para la alúmina es el dopado con magnesia (MgO) [69-71].

- Mediante el sinterizado en dos etapas. Consiste en el calentamiento de la muestra hasta una temperatura alta para conseguir una densidad intermedia; posteriormente se baja la temperatura para completar la densificación. Este proceso explota la diferencia cinética entre la difusión y la migración por borde grano para densificar la muestra sin crecimiento de grano.

Las ventajas de este tipo de sinterizado son la poca contaminación a la que se someten las muestras debido, control de la atmósfera de sinterización y la obtención de formas complejas. Sin embargo, a través de este tipo de técnicas es muy difícil conseguir densidades por encima del 99% [72], es imposible conseguir la transparencia en el visible de la alúmina sinterizada. La transmitancia máxima en el visible conseguida mediante estas técnicas es aproximadamente del 2% a $\lambda=640nm$ [73].

1.1.4. SINTERIZACIÓN ASISTIDA POR PRESIÓN

La única forma efectiva de conseguir la transparencia de la alúmina es mediante técnicas que conllevan la aplicación de altas presiones en alguna etapa de la sinterización.

Las técnicas más relevantes son:

- Post-HIP (Hot Isostatic Press): este método consiste en la aplicación de una presión isostática de argón a altas temperaturas [74]. Post HIP es usado como complemento al sinterizado convencional, a través del cual se consiguen compactos con porosidad cerrada con tamaños de grano de ~ 400 nm, mientras que mediante el método HIP se elimina la porosidad sin que apenas crezca el grano [75-77]. El mejor valor de transmitancia obtenido mediante esta técnica es del $\sim 55\%$ a $\lambda=640$ nm.[78]
- SPS (Spark plasma Sintering): es una técnica reciente de sinterizado ultrarrápido [79]. Mediante SPS es posible conseguir la densificación de la muestra sin apenas crecimiento de grano. La técnica consiste en la aplicación de una presión uniaxial al mismo tiempo que se calienta haciendo pasar pulsos de corriente eléctrica a través de la muestra. Las razones de esta rápida densificación no están totalmente explicadas. Una de las explicaciones que se baraja para el rápido incremento de la densificación es que las corrientes eléctricas generen gradientes de temperatura locales que aumentan los procesos de difusión [80]. Debido a la baja porosidad y pequeño tamaño de grano del sinterizado, es un método cada vez más usado para la obtención de cerámicas transparentes [81-85]. El mejor valor de transmitancia real obtenido mediante esta técnica es del $\sim 52\%$ a $\lambda=640$ nm [83].

Finalmente en la Figura 10 se pueden observar los resultados de transmitancia a $\lambda=640$ nm más relevantes en los últimos años para alúminas sinterizadas mediante diferentes técnicas.

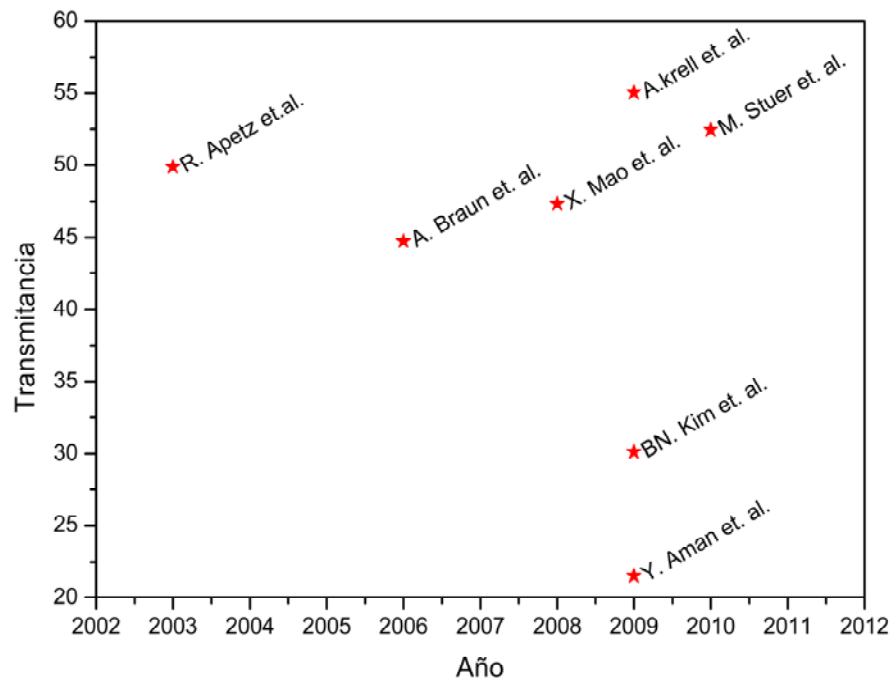


Figura 10. Transmitancias a $\lambda=640\text{ nm}$ ajustados para láminas de 1mm de espesor. Krell et al[49], Stuer et al. [83], Mao et al.[86], Braun et. al. [87], Kim et al. [88], Aman et al. [89], Apetz and Van Bruggen [25].

1.2. OBJETIVOS

El objetivo principal de la tesis es conseguir muestras transparentes de alúmina en el rango espectral más amplio posible. Se ha elegido el material de alúmina basándose en las propiedades ópticas y mecánicas estudiadas en la literatura; sin embargo, la alúmina presenta anisotropía óptica, lo que hace que haya sido necesario un exhaustivo estudio del procesado que optimice los parámetros que hacen posible el requisito que buscamos: su transparencia.

Para entender los factores que limitan la transmitancia es necesario realizar un estudio de los mecanismos de scattering de luz, tanto desde el punto de vista teórico como experimental. El conocimiento de la relación entre la transmitancia experimental y teórica, arroja luz sobre el tipo de procesamiento cerámico necesario. Los parámetros a estudiar son los siguientes:

1. Estudio de los parámetros para la obtención de suspensiones de alúmina estables para la obtención de compactos en verde homogéneos y de alta densidad.
2. Estudio de los efectos de diferentes dispersantes en la orientación de suspensiones de alúmina dentro de un alto campo magnético.
3. Estudio de los parámetros que afectan a la sinterización para eliminar la porosidad y controlar el tamaño de grano: atmósfera, temperatura, tiempo y tratamiento post-sinterizado.

Una vez obtenidos los materiales el siguiente objetivo será la caracterización de sus propiedades microestructurales, ópticas y mecánicas:

1. Estudio del efecto de las propiedades ópticas en la microestructura, en la porosidad, y en el tamaño de poro y de grano.

2. Estudio de cómo afecta la orientación de los granos anisotrópicos de alúmina a las propiedades ópticas.
3. Estudio de cómo afectan las diferentes microestructuras a las propiedades mecánicas.

1.3. BIBLIOGRAFÍA

1. Harris, D.C., ed. *Materials for infrared windows and domes: properties and performance*. ed. SPIE. 1999.
2. Pickles, C.S.J. and J.E. Field, *The laboratory simulation of thermal shock failure*. Journal of Physics D-Applied Physics, 1996. **29**(2): p. 436-441.
3. Klein, C.A., *INFRARED MISSILE DOMES - IS THERE A FIGURE OF MERIT FOR THERMAL-SHOCK*. Window and Dome Technologies and Materials Iii: Dedicated to the Memory of Solomon Musikant, ed. P. Klocek. Vol. 1760. 1992, Bellingham: Spie - Int Soc Optical Engineering. 338-357.
4. Zhang, Y., Y.B. Cheng, and S. Lathabai, *Erosion of alumina ceramics by air- and water-suspended garnet particles*. Wear, 2000. **240**(1-2): p. 40-51.
5. Davies, A.R. and J.E. Field, *The strength of free-standing CVD diamond*. Wear, 2004. **256**(1-2): p. 153-158.
6. Parish, M., et al., *Transparent Ceramics for Demanding Optical Applications*, in *Window and Dome Technologies and Materials Xii*, R.W. Tustison, Editor. 2011, Spie-Int Soc Optical Engineering: Bellingham.
7. Seward, C.R., et al., *The liquid impact resistance of a range of IR-transparent materials*. Wear, 1995. **186-187**, Part 2(0): p. 375-383.
8. Parish, M.V., M.R. Pascucci, and W.H. Rhodes, *Aerodynamic IR domes of polycrystalline alumina*, in *Window and Dome Technologies and Materials IX*, R.W. Tustison, Editor. 2005, Spie-Int Soc Optical Engineering: Bellingham. p. 195-205.
9. Hing, P., *Fabrication of translucent magnesium aluminate spinel and its compatibility in sodium vapour*. Journal of Materials Science, 1976. **11**(10): p. 1919-1926.
10. Wei, G.C., *Transparent ceramic lamp envelope materials*. Journal of Physics D-Applied Physics, 2005. **38**(17): p. 3057-3065.
11. Patel, P.J., et al., *Transparent ceramics for armor and EM window applications*, in *Inorganic Optical Materials Ii*, A.J. Marker and E.G. Arthurs, Editors. 2000, Spie-Int Soc Optical Engineering: Bellingham. p. 1-14.
12. Krell, A., T. Hutzler, and J. Klimke, *Transparent ceramics for structural applications: Part 2: Fields of applications*. Cfi-Ceramic Forum International, 2007. **84**(6): p. E50-E56.

13. Patel, P.J. and G.A. Gilde, *Transparent armor materials: Needs and requirements*, in *Ceramic Armor Materials by Design*, J.W. McCauley, et al., Editors. 2002, Amer Ceramic Soc: Westerville. p. 573-586.
14. Rankin, G.A. and H.E. Merwin, *The ternary system CaO-Al₂O₃-MgO*. Journal of the American Chemical Society, 1916. **38**: p. 568-588.
15. Borodin, A.V., *Advanced technologies of shaped sapphire fabrication*. Journal of Crystal Growth, 2008. **310**(7-9): p. 2141-2147.
16. Wang, G., et al., *Preparation, quality characterization, service performance evaluation and its modification of sapphire crystal for optical window and dome application*. Materials & Design, 2010. **31**(2): p. 706-711.
17. Locher, J.W., et al., *Producing large EFG (TM) sapphire sheet for VIS-IR (500-5000 nm) window applications*, in *Window and Dome Technologies and Materials IX*, R.W. Tustison, Editor. 2005, Spie-Int Soc Optical Engineering: Bellingham. p. 147-153.
18. Khattak, C.P. and F. Schmid, *Growth of the world's largest sapphire crystals*. Journal of Crystal Growth, 2001. **225**(2-4): p. 572-579.
19. *Edmund Optics*. 2011.
20. Salem, J., et al., *Slow crack growth and fracture toughness of sapphire for a window application*, in *Window and Dome Technologies and Materials Vii*, R.W. Tustison, Editor. 2001, Spie-Int Soc Optical Engineering: Bellingham. p. 41-52.
21. Tropf, W.J., ed. *Properties of Crystals and Glasses*. ed. H.o. optics. Vol. 2. 1995, McGraw-Hill.
22. Deutsch, T.F., *ABSORPTION-COEFFICIENT OF INFRARED-LASER WINDOW MATERIALS*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1973. **34**(12): p. 2091-2104.
23. Bohren, C.F., ed. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. ed. Wiley. 1983.
24. Peelen, J., *LIGHT-SCATTERING BY PORES IN POLYCRYSTALLINE MATERIALS - TRANSMISSION PROPERTIES OF ALUMINA*. Journal of applied physics, 1974. **45**(1): p. 216-220.
25. Apetz, R. and M.P.B. van Bruggen, *Transparent alumina: A light-scattering model*. Journal of the American Ceramic Society, 2003. **86**(3): p. 480-486.
26. McCauley, J.W., et al., *AlON: A brief history of its emergence and evolution*. Journal of the European Ceramic Society, 2009. **29**(2): p. 223-236.
27. Patterson, M.C.L., et al., *Spinel: Gaining momentum in optical applications*, in *Window and Dome Technologies Viii*, R.W. Tustison, Editor. 2003, Spie-Int Soc Optical Engineering: Bellingham. p. 71-79.

28. Cheng, J.P., et al., *Microwave reactive sintering to fully transparent aluminum oxynitride (ALON) ceramics*. Journal of Materials Science Letters, 2001. **20**(1): p. 77-79.
29. McCauley, J.W. and N.D. Corbin, *PHASE-RELATIONS AND REACTION SINTERING OF TRANSPARENT CUBIC ALUMINUM OXYNITRIDE SPINEL (ALON)*. Journal of the American Ceramic Society, 1979. **62**(9-10): p. 476-479.
30. Kumar, R.S., et al., *Processing of Aluminum Oxynitride Through Aqueous Colloidal Forming Techniques*. Journal of the American Ceramic Society, 2010. **93**(2): p. 429-435.
31. Patel, P.J., G. Gilde, and J.W. McCauley, *The role of gas pressure in transient liquid phase sintering of aluminum oxynitride (AlON)*, in *27th International Cocoa Beach Conference on Advanced Ceramics and Composites: A*, W.M. Kriven and H.T. Lin, Editors. 2003, Amer Ceramic Soc: Westerville. p. 425-431.
32. Willems, H.X., et al., *Thermodynamics of Alon I: Stability at lower temperatures*. Journal of the European Ceramic Society, 1992. **10**(4): p. 327-337.
33. Reimanis, I. and H.J. Kleebe, *A Review on the Sintering and Microstructure Development of Transparent Spinel (MgAl₂O₄)*. Journal of the American Ceramic Society, 2009. **92**(7): p. 1472-1480.
34. Shimada, M., et al., *Fabrication of transparent spinel polycrystalline materials*. Materials Letters, 1996. **28**(4-6): p. 413-415.
35. Gilde, G., et al., *Evaluation of Hot Pressing and Hot Isostatic Pressing Parameters on the Optical Properties of Spinel*. Journal of the American Ceramic Society, 2005. **88**(10): p. 2747-2751.
36. Krell, A., J. Klimke, and T. Hutzler, *Advanced spinel and sub-micron Al₂O₃ for transparent armour applications*. Journal of the European Ceramic Society, 2009. **29**(2): p. 275-281.
37. Cook, R., et al., *A new powder production route for transparent spinel windows: powder synthesis and window properties*, in *Window and Dome Technologies and Materials IX*, R.W. Tustison, Editor. 2005, Spie-Int Soc Optical Engineering: Bellingham. p. 41-47.
38. Frage, N., et al., *Spark plasma sintering (SPS) of transparent magnesium-aluminate spinel*. Journal of Materials Science, 2007. **42**(9): p. 3273-3275.
39. Wang, C. and Z. Zhao, *Transparent MgAl₂O₄ ceramic produced by spark plasma sintering*. Scripta Materialia, 2009. **61**(2): p. 193-196.
40. Patterson, M.C.L., J.E. Caiazza, and D.W. Roy, *Transparent spinel development*, in *Inorganic Optical Materials II*, A.J. Marker and E.G. Arthurs, Editors. 2000, Spie-Int Soc Optical Engineering: Bellingham. p. 59-68.

41. Ikegami, T., et al., *Fabrication of transparent yttria ceramics by the low-temperature synthesis of yttrium hydroxide*. Journal of the American Ceramic Society, 2002. **85**(7): p. 1725-1729.
42. Saito, N., S. Matsuda, and T. Ikegami, *Fabrication of transparent yttria ceramics at low temperature using carbonate-derived powder*. Journal of the American Ceramic Society, 1998. **81**(8): p. 2023-2028.
43. Rhodes, W.H., *CONTROLLED TRANSIENT SOLID 2ND-PHASE SINTERING OF YTTRIA*. Journal of the American Ceramic Society, 1981. **64**(1): p. 13-19.
44. Hulst, H.C.H.C.v.d., *Light scattering by small particles*.
45. Jones, A., *Light scattering for particle characterization*. Progress in energy and combustion science, 1999. **25**(1): p. 1-53.
46. Coble, R.L. and W.D. Kingery, *EFFECT OF POROSITY ON PHYSICAL PROPERTIES OF SINTERED ALUMINA*. Journal of the American Ceramic Society, 1956. **39**(11): p. 377-385.
47. Coble, R.L., *SINTERING ALUMINA - EFFECT OF ATMOSPHERES*. Journal of the American Ceramic Society, 1962. **45**(3): p. 123-127.
48. Wei, G.C. and W.H. Rhodes, *Sintering of translucent alumina in a nitrogen-hydrogen gas atmosphere*. Journal of the American Ceramic Society, 2000. **83**(7): p. 1641-1648.
49. Krell, A., T. Hutzler, and J. Klimke, *Transmission physics and consequences for materials selection, manufacturing, and applications*. Journal of the European Ceramic Society, 2009. **29**(2): p. 207-221.
50. Chaim, R., et al., *Sintering and densification of nanocrystalline ceramic oxide powders: a review 2*. Advances in Applied Ceramics, 2008. **107**(3): p. 159-169.
51. Krell, A. and H.W. Ma, *Sintering transparent and other sub-micron alumina: The right powder*. Cfi-Ceramic Forum International, 2003. **80**(4): p. E41-E45.
52. Cho, S.J., et al., *Influence of humidity on the flexural strength of alumina*. Journal of the European Ceramic Society, 2000. **20**(6): p. 761-764.
53. Krell, A., *Improved hardness and hierarchical influences on wear in submicron sintered alumina*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 1996. **209**(1-2): p. 156-163.
54. Krell, A., *The effects of load, grain size, and grain boundaries on the hardness of alumina*, in *22nd Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: B, D*. Bray, Editor. 1998, Amer Ceramic Soc: Westerville. p. 159-168.

55. Asmani, M., et al., *Influence of porosity on Young's modulus and Poisson's ratio in alumina ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, 2001. **21**(8): p. 1081-1086.
56. Muchtar, A. and L.C. Lim, *Indentation fracture toughness of high purity submicron alumina*. Acta Materialia, 1998. **46**(5): p. 1683-1690.
57. Munro, M., *Evaluated Material Properties for a Sintered alpha-Alumina*. Journal of the American Ceramic Society, 1997. **80**(8): p. 1919-1928.
58. Krell, A. and S. Schadlich, *Depth sensing hardness in sapphire and in sintered sub-micron alumina*. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2001. **19**(4-6): p. 237-243.
59. Shui, A., et al., *Origin of shape deformation during sintering of alumina compacts*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 1998. **106**(9): p. 873-876.
60. Moreno, R., A. Salomoni, and I. Stamenkovic, *Influence of slip rheology on pressure casting of alumina*. Journal of the European Ceramic Society, 1997. **17**(2-3): p. 327-331.
61. Smith, P.A., et al., *PORE SIZES AND FILTRATION-RATES FROM 2 ALUMINA SLIPS*. Journal of the American Ceramic Society, 1994. **77**(7): p. 1777-1782.
62. Requena, J., R. Moreno, and J.S. Moya, *ALUMINA AND ALUMINA ZIRCONIA MULTILAYER COMPOSITES OBTAINED BY SLIP CASTING*. Journal of the American Ceramic Society, 1989. **72**(8): p. 1511-1513.
63. Godlinski, D., M. Kuntz, and G. Grathwohl, *Transparent alumina with submicrometer grains by float packing and sintering*. Journal of the American Ceramic Society, 2002. **85**(10): p. 2449-2456.
64. Messing, G.L. and A.J. Stevenson, *Toward pore-free ceramics*. Science, 2008. **322**(5900): p. 383-384.
65. Krell, A. and P. Blank, *The Influence of shaping method on the grain size dependence of strength in dense submicrometre alumina*. Journal of the European Ceramic Society, 1996. **16**(11): p. 1189-1200.
66. Rahaman, M.N., ed. *Sintering of Ceramics*. 2006, Taylor & Francis.
67. Viswanathan, V., et al., *Challenges and advances in nanocomposite processing techniques*. Materials Science & Engineering R-Reports, 2006. **54**(5-6): p. 121-285.
68. Rahaman, M.N., *Sintering of Ceramics*, ed. T.F. Group. 2008, Boca Raton, FL: CRC Press.

69. Bae, S.I. and S. Baik, *CRITICAL CONCENTRATION OF MGO FOR THE PREVENTION OF ABNORMAL GRAIN-GROWTH IN ALUMINA*. Journal of the American Ceramic Society, 1994. **77**(10): p. 2499-2504.
70. Bae, S.I. and S.G. Baik, *SINTERING AND GRAIN-GROWTH OF ULTRAPURE ALUMINA*. Journal of Materials Science, 1993. **28**(15): p. 4197-4204.
71. Park, C.W. and D.Y. Yoon, *Effects of SiO₂, CaO₂, and MgO additions on the grain growth of alumina*. Journal of the American Ceramic Society, 2000. **83**(10): p. 2605-2609.
72. Li, J.G. and Y.P. Ye, *Densification and grain growth of Al₂O₃ nanoceramics during pressureless sintering*. Journal of the American Ceramic Society, 2006. **89**(1): p. 139-143.
73. Hotta, Y., T. Banno, and K. Oda, *Physical properties of slip casting of high pure Al₂O₃ slurry using porous Al₂O₃-glass mold*. Journal of Materials Science, 2002. **37**(2): p. 417-423.
74. Atkinson, H.V. and S. Davies, *Fundamental aspects of hot isostatic pressing: An overview*. Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 2000. **31**(12): p. 2981-3000.
75. Krell, A., et al., *Transparent sintered corundum with high hardness and strength*. Journal of the American Ceramic Society, 2003. **86**(1): p. 12-18.
76. Krell, A., et al., *Processing of high-density submicrometer Al₂O₃ for new applications*. Journal of the American Ceramic Society, 2003. **86**(4): p. 546-553.
77. Krell, A. and J. Klimke, *Effects of the homogeneity of particle coordination on solid-state sintering of transparent alumina*. Journal of the American Ceramic Society, 2006. **89**(6): p. 1985-1992.
78. Krell, A., J. Klimke, and T. Hutzler, *Transparent compact ceramics: Inherent physical issues*. Optical Materials, 2009. **31**(8): p. 1144-1150.
79. Shen, Z.J., et al., *Spark plasma sintering of alumina*. Journal of the American Ceramic Society, 2002. **85**(8): p. 1921-1927.
80. Olevsky, E.A. and L. Froyen, *Impact of Thermal Diffusion on Densification During SPS*. Journal of the American Ceramic Society, 2009. **92**(1): p. S122-S132.
81. Chaim, R., R. Marder, and C. Estournes, *Optically transparent ceramics by spark plasma sintering of oxide nanoparticles*. Scripta Materialia, 2010. **63**(2): p. 211-214.
82. Jiang, D., et al., *Optically transparent polycrystalline Al₂O₃ produced by spark plasma sintering*. Journal of the American Ceramic Society, 2008. **91**(1): p. 151-154.

83. Stuer, M., et al., *Transparent polycrystalline alumina using spark plasma sintering: Effect of Mg, Y and La doping*. Journal of the European Ceramic Society, 2010. **30**(6): p. 1335-1343.
84. Alvarez-Clemares, I., et al., *Transparent Alumina/Ceria Nanocomposites By Spark Plasma Sintering*. Advanced Engineering Materials, 2010. **12**(11): p. 1154-1160.
85. Suarez, M., et al., *Relationship between atomic diffusion mechanism and optical properties in alumina sintered by Spark Plasma Sintering (SPS)*. Boletín De La Sociedad Española De Cerámica Y Vidrio, 2009. **48**(6): p. 329-334.
86. Mao, X.J., et al., *Transparent Polycrystalline Alumina Ceramics with Orientated Optical Axes*. Journal of the American Ceramic Society, 2008. **91**(10): p. 3431-3433.
87. Braun, A., G. Falk, and R. Clasen, *Transparent polycrystalline alumina ceramic with sub-micrometre microstructure by means of electrophoretic deposition*. Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik, 2006. **37**(4): p. 293-297.
88. Kim, B.N., et al., *Microstructure and optical properties of transparent alumina*. Acta Materialia, 2009. **57**(5): p. 1319-1326.
89. Aman, Y., V. Garnier, and E. Djurado, *Influence of green state processes on the sintering behaviour and the subsequent optical properties of spark plasma sintered alumina*. Journal of the European Ceramic Society, 2009. **29**(16): p. 3363-3370.

Capítulo 2

Técnicas y métodos experimentales

2.1. PROCESAMIENTO

2.1.1. MEDIDAS REOLÓGICAS

Las medidas de la viscosidad se realizaron en un viscosímetro rotacional de cilindros concéntricos marca Haake, modelo Rheostress RS50 controlado por ordenador (figura 2.2.A).

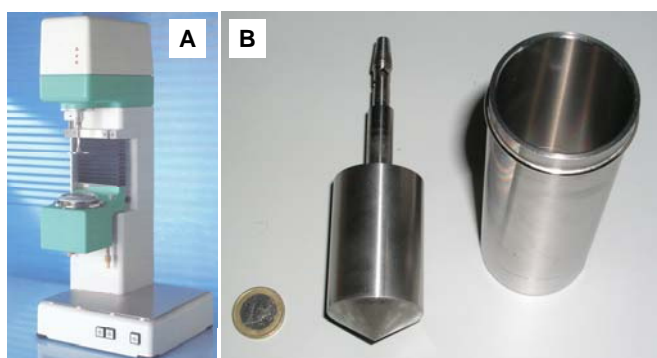


Figura 1.a) Viscosímetro Rheostress RS50. b) Módulo de medida Z40 DIN.

Las medidas se realizaron a una temperatura de 25 °C y se utilizó el sistema Searle, en el que la suspensión es vertida entre dos cilindros coaxiales (Figura 1.b); el cilindro interior gira mientras que el exterior, el vaso que contiene la suspensión, permanece en reposo. Durante la medida se aplica un determinado número de revoluciones sobre el rotor provocando que el líquido que se encuentra entre las ranuras fluya con un gradiente de velocidad (γ). La resistencia del líquido a fluir es proporcional al momento de giro y depende de la viscosidad. Entre el motor de accionamiento del rotor y el eje de éste se encuentra situado un dispositivo de medición del momento de giro. La medida se realiza de una manera automática y, por medio de un programa informático, se representa el esfuerzo de cizalladura (τ) frente al gradiente de velocidad ($\gamma = dv/dx$). Este tipo de gráficas se denominan curvas de fluidez. La viscosidad aparente (η) se obtiene de dividir el esfuerzo de cizalladura entre el gradiente de velocidad[1].

Para estudiar el comportamiento reológico de las suspensiones se consideró como variable independiente la tensión de cizalla y como variable dependiente el gradiente de velocidad.

2.1.2. POTENCIAL ZETA

La medición del potencial zeta se realizó con el equipo Malvern Zetasizer Nano ZS, Figura 2. Las medidas de potencial zeta se realizan combinando las técnicas de electroforesis y la velocimetría láser Doppler. Esta técnica mide la rapidez con la que se mueven las partículas en un líquido cuando se aplica un campo eléctrico. Bajo la acción del campo aplicado las partículas suspendidas tienden a desplazarse hacia el electrodo de carga opuesta. Opuesto a este movimiento tiene lugar un movimiento viscoso, cuando se equilibran ambos movimientos la partícula se mueve a una velocidad constante, llamada movilidad electroforética. El potencial zeta se relaciona con la movilidad electroforética mediante la ecuación de Henry.

La velocimetría láser Doppler es una técnica desarrollada para el estudio de fluidos. La luz dispersada por la muestra a un ángulo de 17° se combina con un haz de referencia. Esto provoca fluctuaciones en la intensidad de la señal y la velocidad de las fluctuaciones es proporcional a la velocidad de las partículas.

La preparación de las suspensiones se llevó a cabo mediante la dispersión de las partículas con los diferentes dispersantes se llevo con una concentración de 0,01 mg/l en electrolito ($\text{KCl } 10^{-2} \text{ M}$) para mantener la fuerza iónica del medio. El pH de las suspensiones se modificó mediante la adición de KOH y $\text{HCl } 10^{-1} \text{ M}$

2.1.2.1. Programa Hamaker

Para calcular la cantidad necesaria de dispersante en cada suspensión se uso el programa Hamaker desarrollado en el Laboratoire Technologie des poudres (EPFL, Suiza) .Este Programa permite calcular los potenciales de interacción entre partículas

suspendidas en un medio, tanto para sistemas homogéneos con un solo tipo de partículas como heterogéneos, teniendo en cuenta las fuerzas electrostáticas, estéricas y las fuerzas de dispersión. Es posible seleccionar el modelo de dispersión, electrostático o estérico, dependiendo de los requerimientos específicos de nuestro sistema de estudio.

2.1.3. COLADO EN CAMPO MAGNÉTICO

Para la realización del proceso de colado se usó el campo magnético producido por un VSM de la casa Quantum Design (Figura 2). Este imán permite alcanzar campos de 8 Teslas a una velocidad de 0.5T/min. La cámara donde se introduce la muestra permite mantener la temperatura estable a 300K durante todo el proceso.



Figura 2. VSM usado para la aplicación del campo magnético

2.1.4. DENSIDAD GEOMÉTRICA

La determinación de las densidades de los cuerpos en verde se realizó geoméricamente. Esto consiste en calcular las dimensiones de la muestra a través de medidas realizadas con un calibre y aproximar su volumen al de una forma geométrica. El peso de las muestras se calcula mediante una balanza de alta precisión. La densidad viene dada por la expresión:

$$\rho = \frac{m}{V_{geo}} \quad (1)$$

2.1.5. SINTERIZACIÓN

2.1.5.1. Estudio dinámico de la sinterización

El estudio dinámico nos da información respecto al proceso de sinterización a velocidad de calentamiento constante, a través de la variación de la contracción frente a la temperatura. Para realizar los estudios dinámicos de sinterización se ha empleado un equipo ADAMEL-LHOMARGY modelo DI-24, con palpador y soporte de alúmina recubierto con una fina lámina de platino. La contracción o dilatación se registra mediante un captador lineal de desplazamiento inductivo (LVDT); la señal que éste envía junto con la del termopar del horno (Pt-90% Pt/10% Rh) se registra con un ordenador. El palpador permanece en contacto con la muestra durante toda la medida, registrando las contracciones o dilataciones.

Las medidas de contracción se realizaron con probetas en forma de barras cilíndricas de dimensiones aproximadas de 6 mm de diámetro y menores de 7 mm de longitud con caras plano paralelas. La velocidad de calentamiento y enfriamiento elegida fue de 10 °C/min.

La variación de contracción de la muestra se halla según la relación:

$$\left(\frac{\Delta l}{l_0} \right)_{muestra} = \left(\frac{\Delta l}{l} \right)_{apar} + \left(\frac{\Delta l}{l} \right)_{sop} \quad (2)$$

Donde *apar* y *sop* se refieren a la contracción aparente y a la expansión del soporte, respectivamente.

2.1.5.2. Horno

Para la sinterización tanto en aire como en vacío se utilizó un horno de cámara de sección tubular de alúmina (99.7%), equipado con un controlador digital de la marca EUROTHERM que permite programar diferentes ciclos de tratamientos térmicos. Este sistema de control de temperatura lleva conectado dos termopares Pt -10% Rh/Pt – 30% Rh que permite controlar la temperatura en el interior de la cámara con una precisión de 1°C. El horno está equipado con un sistema de vacío, una bomba mecánica EDWARDS y una turbo-bomba PFEIPFER en serie, a través del cual es posible sinterizar a 1600°C a una presión de 10^{-6} mbars.



Figura 3. Horno usado para el sinterizado de las muestras.

2.1.5.3. TRATAMIENTO POST-HIP

El tratamiento post-HIP, (“Hot Isostatic Press”) es un prensado isostático a alta temperatura. La presión isostática se realiza por medio de gas argón a 1000Pa a una temperatura un ~20% menor que la temperatura de sinterizado durante una hora.

2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES FINALES Y DE PARTIDA

Para la caracterización de las materias primas en forma de polvo y de los materiales una vez procesados se emplearon las técnicas siguientes

2.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Se empleó la técnica de difracción de rayos X para la identificación de las especies cristalinas presentes en los polvos de partida y en los materiales finales obtenidos. Se utilizó un difractómetro BRUKER D8 con unas condiciones de trabajo de 40 kV e intensidad de 30 mA, el paso fue de 0.02° y el tiempo de 1 s. Se ha empleado la radiación K_α del cobre ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

Para el estudio de las orientaciones de los compactos se modificaron las condiciones de trabajo, el paso fue de 0.02° y el tiempo de 2 s. Con los difractogramas obtenidos, se les aplicó un ajuste de Rietveld para hallar su texturación [2].

2.2.2 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (ATD) Y TEMOGRAVIMÉTRICO (TG)

Los ensayos fueron realizados en un equipo STANTON modelo STA 781 en atmósfera de aire, con un flujo de gas de 50 ml/min y una velocidad de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Se usó α -alúmina como material de referencia y crisoles de platino.

2.2.3 MEDIDA DE LA DENSIDAD APARENTE

La densidad de las muestras, en aquellos materiales en que se consideró oportuno, se calculó por inmersión en agua destilada según el método de Arquímedes mediante la ecuación:

$$\rho_p = \frac{m_p}{m_{H_2O}} \cdot \rho_{H_2O} \quad (3)$$

Siendo ρ_p la densidad de la probeta, m_p la masa de la probeta, m_{H_2O} la masa registrada tras el empuje sufrido por la muestra sumergida en agua destilada y ρ_{H_2O} la densidad del agua destilada. El equipo utilizado fue un dispositivo acoplado a una balanza de precisión DENVER INSTRUMENT.

2.2.4. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

2.2.4.1. Pulido de las muestras

Para la caracterización microestructural de las muestras, con el objeto de identificar los tamaños de grano, presencia de poros fue necesario pulir las muestras [3], realizando todos o parte de los siguientes puntos:

1. Embutido: Se acostumbra al embutido de la muestra para ser cortada si sus dimensiones son reducidas, ya que facilita su manejo. Para ello, se embuten en una resina epoxi (Buehler) que adquiere una dureza final tras ser mezclada en frío con el endurecedor (Buehler) en proporción 5:1, apta para ser pulida o cortada.

2. Desbastado: Para las muestras con una dureza inferior al SiC ($H_V = 22$ GPa) se acostumbra a hacer un desbastado con papel de lija de este material (Buehler SiC grinding paper). Normalmente se comienza con un desbastado grosero de 80 grit, y se sigue una secuencia hasta un grit de 2500 (desbastado fino). Para muestras más duras, el desbastado se hace con discos de diamante (Bueher APEX™ DGD). Se comienza con un desbastado grosero de 70 μm , para concluir con uno más fino a 15 μm antes de comenzar con el pulido.

3. Pulido: El proceso se realiza, normalmente, en tres etapas. Se emplean aerosoles, pastas o suspensiones que contienen cristales de diamante de 6, 3 y 1 μm . Estos abrasivos de la casa STRUERS, se aplicaron sobre paños de celulosa previamente lubricados con una mezcla comercial de alcohol y aceite. El tiempo de pulido varía para cada muestra ya que depende de sus características.

Tanto el proceso de desbastado como de pulido se realizaron en dos pulidoras, una de la casa STRUERS, compuesta por dos elementos: un cabezal modelo RotoForce-4, provisto de un revólver giratorio con capacidad para 6 muestras, el cual controla la carga aplicada sobre éstas y el tiempo de pulido, acoplado a una plataforma con dos platos giratorios modelo RotoPol-22, que permite controlar la velocidad de giro de los mismos. El cabezal puede girar en el mismo sentido o en el contrario con respecto a los platos. Con esta pulidora se pueden desbastar o pulir muestras mecanizadas en barras sin estar previamente embutidas. También se ha utilizado otra pulidora modelo PHOENIX BETA que permite controlar la velocidad de giro de los platos, con un cabezal también giratorio a velocidad constante de 60 rpm con capacidad para 4 muestras VECTOR de la casa Buehler.

2.2.4.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El equipo utilizado fue un microscopio KARL-ZEISS, DSM-950, con un poder de resolución de 5 nm cuando se trabaja a un voltaje de aceleración máximo de 30 kV. El equipo cuenta con un detector de rayos X, que permite llevar a cabo microanálisis químicos, mediante espectroscopia de dispersión de energías de rayos X (E.D.S.).

Preparación de muestras

Cada tipo de muestra y análisis ha necesitado un tratamiento específico en función del tipo de superficie a analizar (superficies de fractura o pulidas siguiendo los pasos descritos en el apartado 2.2.4.1). Una vez pulidas, se les realizó un tratamiento térmico para revelar las fronteras de grano. El tratamiento térmico consistió en introducir las muestras en el horno durante una hora a una temperatura un 15% menor a la temperatura que fueron sinterizadas.

El requerimiento para hacer observaciones de este tipo es que las muestras sean conductoras de electrones, para lo que se recubren con una película de oro de un espesor aproximado de unos 100 Å, mediante evaporación y deposición en vacío

2.2.4.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El estudio morfológico de las muestras obtenidas se llevó a cabo mediante micrografías electrónicas de transmisión (TEM) y de alta resolución, obtenidas mediante el equipo JEOL, modelo JEM 2000 FXII, capaz de trabajar a un voltaje de aceleración de 200 keV y con un poder de resolución en torno a los 3 Å.

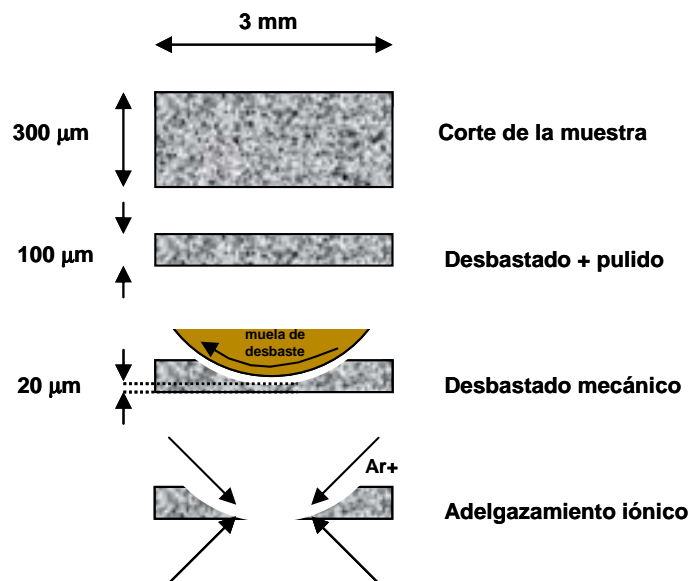


Figura 4. Preparación de una muestra sinterizada para su observación por TEM.

En esta técnica se emite un haz de electrones desde un filamento que pasa a través de una lente electrónica condensadora hasta que interacciona con la muestra o cerca de la lente objetivo [4, 5]. Después de interactuar con la muestra, la radiación se dirige hacia una serie de lentes adicionales para, finalmente, proyectar la imagen obtenida en una pantalla.

Preparación de muestras

Para una correcta observación a través de TEM las muestras deben tener un espesor entre 100 y 500 Å (del orden del recorrido libre medio de los electrones), para lo cual es necesario un proceso de adelgazamiento (Figura 4).

Previamente hay que obtener, mediante un corte preciso (con discos de precisión o una broca hueca) una oblea del diámetro del portamuestras del microscopio (3 mm) y unas 300 μm de espesor. El adelgazamiento se realiza en dos etapas:

a) Desbastado mecánico: se llevó a cabo mediante un adelgazador cóncavo DIMPLER GATAN, que consta de un portamuestras giratorio al que se fija la muestra, y una muela de desbastado mecánico, cuya velocidad de giro puede controlarse. Éste se encuentra acoplado a un brazo que regula la carga aplicada sobre la muestra y que incorpora un calibre para poder controlar el espesor de la misma. Como abrasivo se emplea pasta de diamante de 9 μm y aceite como lubricante. Cuando el espesor de la muestras es de 10-20 μm en su centro, se continúa el adelgazamiento por bombardeo iónico.

b) Adelgazamiento mediante bombardeo iónico: el adelgazamiento hasta alcanzar la transparencia electrónica fue conseguido utilizando un adelgazador iónico GATAN modelo 691 PIPS (“*Precision Ion Polishing System*”), mediante bombardeo de la muestra con iones de Ar^+ , que se hacen incidir sobre la muestra con un determinado ángulo y voltaje de aceleración. El proceso finaliza cuando se logra hacer un orificio en el centro de la muestra, siendo éste de dimensiones reducidas y en cuyas inmediaciones el espesor de la muestra no llega a superar los 10 nm (esto es conocido como *playa*). El equipo está compuesto por una cámara de alto vacío en cuyo interior se encuentran dos cañones de iones, que pueden funcionar de forma independiente y por unos paneles de control que regulan el voltaje de aceleración y el flujo de gas. La muestra se sitúa en un portamuestras giratorio que se regula en distintos ángulos. El proceso de desbastado se puede vigilar de manera visual mediante una lente binocular fijada a la cámara de vacío. El voltaje de aceleración aplicado inicialmente fue de 5 kV con un ángulo de 10° , hasta la formación de un pequeño orificio. Posteriormente, se cambió el ángulo a 4° durante 5 min para hacer la playa, y para finalizar el adelgazamiento, se bajó el voltaje de aceleración a 3 kV y el ángulo a 2° durante 4 min. De este modo, se logra una playa más extensa y con un espesor apropiado para la observación de la muestra en torno al orificio central.

2.2.4.4. Microscopio de fuerzas atómicas

La microscopia de fuerza atómica (“atomic Force Microscopy”, AFM) se basa en las interacciones que surgen entre una punta afilada ($d \sim 5\text{nm}$) y la superficie de interés cuando se acercan a distancias nanométricas (interacciones de Van der Waals) fuerzas electrostáticas, formación y ruptura de enlaces punta-muestra, etc...). La relación entre distancia punta muestra y dichas fuerzas de interacción permiten obtener mapas topográficos de muchos tipos de muestras. Se pueden obtener imágenes de alta resolución de distintos materiales (conductores, aislantes, semiconductores etc.) sin necesidad de tratamiento previo. Durante un barrido de la superficie, un sistema de retroalimentación electrónica mantiene constante la deflexión de la palanca, permitiendo la obtención de un mapa topográfico de la muestra. La magnitud de esta deflexión se mide a partir de la reflexión de un haz laser en la punta de la palanca y su posterior colección e un fotodiodo de cuatro segmentos.

El AFM puede trabajar en modo contacto o en modo dinámico. En el modo contacto, la punta siempre está en contacto con la superficie, registrándose la deflexión de la micropalanca. El modo dinámico reduce la fricción entre punta y superficie durante el barrido, lo que es de especial utilidad en muestras blandas. En este modo, la palanca se hace vibrar aplicando un piezoeléctrico una onda sinusoidal una frecuencia próxima al primer armónico de la micropalanca.

El estudio de microestructura mediante AFM, se realizó, sobre muestras tratadas según el apartado 2.2.4.2.. Una vez revelados las fronteras de grano se medieron la topografía de las superficies mediante el uso de un AFM diseñado por Nanotec, usando puntas de 2nm de radio de la casa Nanosensors. Las muestras fueron escaneadas en modo contacto o dinámico según la muestra, con una resolución de 512 x 512, las areas escaneadas variaron según los tamaños de grano. La topografía de las muestras fueron analizadas mediante un software de procesamiento de imágenes WSXM.

2.2.5. MEDIDAS OPTICAS

2.2.5.1. Medidas transmitancia

Las dos caras de las muestras deben de ser totalmente planoparalelas para evitar pérdidas de luz, por lo tanto se rectificaron hasta conseguir la planoparalelitud mediante el uso de una muela de diamante. Otro de los factores importantes para medir la transmitancia es el pulido superficial, este debe de ser de espejo. Las muestras fueron pulidas por las dos caras según el apartado (2.2.4.1) para eliminar el scattering producido por la superficie de la muestra.

El espectro de transmisión fue medido usando tres espectrofotómetros: entre 8 y 2.5 μm un Nicolet 20 SXC (FTIR), entre 2.5 y 0.9 μm un Bruker IFS 66V y finalmente para el rango del visible (de 0.9 a 0.2 μm) un Varian Cary 4000.

2.2.6. ENSAYOS MECÁNICOS

2.2.6.1. Indentación Vickers

Una de las técnicas más comunes en la caracterización de las propiedades mecánicas de los materiales cerámicos y compuestos cerámica/metal es el ensayo de microdureza Vickers[3]. En este tipo de ensayo, un penetrador que consta de una punta de diamante de geometría piramidal con un vértice de 136° (Figura 5) indenta la superficie pulida de la muestra por la aplicación de una carga.

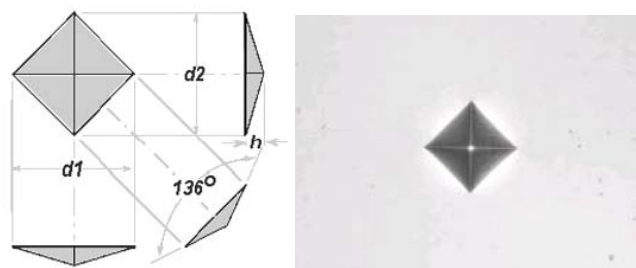


Figura 5. A la izquierda se presenta el esquema de un penetrador Vickers. La profundidad de penetración es 1/7 de la diagonal. A la derecha se puede observar una micrografía de una huella tras la

indentación.

La marca resultante se observa al microscopio óptico donde se miden las diagonales d_1 y d_2 de la huella. La dureza Vickers, H_V , se calcula a partir de la carga aplicada P (en N) y las diagonales de la huella d_1 y d_2 en m:

$$H_v = \frac{1,8544 \cdot P}{d_1 \cdot d_2} \quad (4)$$

Los ensayos de dureza en los materiales cerámicos suelen presentar algunos problemas debido a su naturaleza frágil, que lleva a la formación de grietas que se propagan por debajo de la superficie e incluso a que el material se “desconche” bajo cargas de indentación altas, destruyendo la muestra. Esto ocurre debido a que se supera el límite elástico del material, produciéndose una deformación irreversible. Sin embargo, controlando la carga utilizada en el ensayo, es posible conseguir tanto huellas libres de grietas como grietas locales, que surgen de los vértices de la impronta, de las que se pueden estimar los valores de tenacidad.

2.2.6.2. Ensayo de flexión en tres puntos

El ensayo de flexión es de tipo estático y es el más empleado para medir las propiedades mecánicas de los materiales cerámicos. En la Figura 6, se muestra un esquema del ensayo de flexión en 3 puntos.

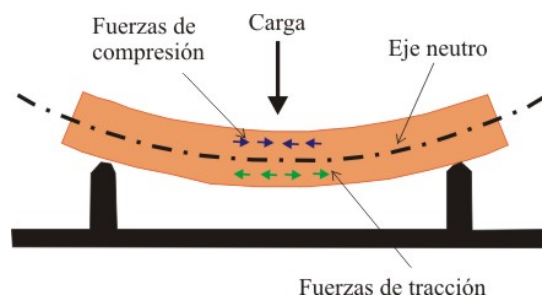


Figura 5. Ilustración de un ensayo de flexión en tres puntos.

La resistencia a la flexión (σ_f) de un material es su capacidad para soportar

esfuerzos aplicados en su eje longitudinal entre los puntos de apoyo. Los esfuerzos inducidos por una carga de flexión son una combinación de esfuerzos de tracción, compresión y cizalla. La tensión máxima o tensión de fractura en el ensayo de flexión se denomina módulo de rotura o resistencia a la flexión.

Para las pruebas de flexión, generalmente se mecanizan probetas de sección rectangular que se apoyan en dos soportes y donde se aplica una carga. La resistencia a la flexión, σ_f , se define como el cociente entre el momento de flexión, M_b en el caso de la fractura de la probeta y su momento de resistencia, W .

Los ensayos de flexión se realizaron a temperatura ambiente por el método de tres puntos, aplicando la carga sobre un punto, tal como se presenta en la Figura 5. La máquina empleada para ello fue una INSTRON modelo 4411.

Las probetas ensayadas fueron, en algunos casos, de geometría cilíndrica y, en otros casos, prismáticas. La resistencia a la flexión máxima se calcula por medio de las ecuaciones descritas a continuación:

$$\text{Probeta cilíndrica: } \sigma_f = \frac{8 \cdot Q \cdot L}{\pi \cdot d^3} \quad (5)$$

$$\text{Probeta prismática: } \sigma_f = \frac{3 \cdot L \cdot Q}{2 \cdot a \cdot h^2} \quad (6)$$

Donde σ_f es el módulo de rotura, Q la máxima carga aplicada, L la distancia entre los apoyos de la parte inferior y d el diámetro para el caso de geometría cilíndrica y a y h son el ancho y alto, respectivamente, de la probeta para el caso de geometría prismática.

La velocidad de aplicación de carga fue constante, con un valor de 0.005 cm/min. La distancia de los apoyos inferiores fue de 40 mm.

Mediante estos ensayos también se pudo determinar el módulo de elasticidad de los distintos materiales. Para ello se representa la tensión frente a la deformación producida en el material. La pendiente del tramo recto corresponde al módulo elástico (E).

La deformación máxima se calcula por medio de las siguientes expresiones:

$$\text{Probeta cilíndrica: } \epsilon = \frac{6 \cdot D \cdot d}{L^2} \quad (7)$$

$$\text{Probeta prismática: } \epsilon = \frac{6 \cdot D \cdot h}{L^2} \quad (8)$$

Donde ϵ es la deformación unitaria, D es el desplazamiento, L la distancia entre apoyos y d y h son el diámetro o el espesor de la muestra, respectivamente, según corresponda a la geometría.

2.3. BIBLIOGRAFÍA

1. Diaz, M., *Procesamiento por vía húmeda de sistemas particulados disimilares Mullita-Molibdeno*. 2001, Universidad Autónoma de Madrid: Madrid.
2. Dollase, W., *CORRECTION OF INTENSITIES FOR PREFERRED ORIENTATION IN POWDER DIFFRACTOMETRY - APPLICATION OF THE MARCH MODEL*. *Journal of applied crystallography*, 1986. **19**: p. 267-272.
3. Elssner, G., et al., *Ceramic and ceramic composites: Materialographic Preparation*. 1999: Elsevier.
4. Williams, D.B. and C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A text book for Materials Science, Vol 1*. 1996, New York: Plenum Press.
5. Reimer, L., *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis Vol. 36*. 1997, New York: Springer.

Capítulo 3

Procedimiento teórico

3.1. INTRODUCCIÓN

El fenómeno de scattering de luz por partículas puede ser totalmente descrito mediante la resolución de las ecuaciones de Mie[1]. Estas son la solución analítica de las ecuaciones de Maxwell para el scattering de radiación electromagnética por partículas esféricas:

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \mathbf{D} &= \rho \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 \\ \nabla \wedge \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} &= 0 \\ \nabla \wedge \mathbf{H} - \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} &= \mathbf{J}\end{aligned}\quad (1)$$

A través de su resolución se obtiene las secciones eficaces de scattering:

$$\begin{aligned}C_{sca} &= \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \\ C_{ext} &= \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re}(a_n + b_n)\end{aligned}\quad (2)$$

Que dependen de los coeficientes de scattering:

$$\begin{aligned}a_k &= \frac{\mu_c \eta^2 j_k(\eta x) \frac{d[x j_k(x)]}{dx} - \mu_m j_k(x) \frac{d\left[\eta x j_k\left(\frac{\hat{n}_m}{n_c} x\right)\right]}{d(\eta x)}}{\mu_c \eta^2 j_k(\eta x) \frac{d[x h_k(x)]}{dx} - \mu_m j_k(x) \frac{d\left[\eta x h_k\left(\frac{\hat{n}_m}{n_c} x\right)\right]}{d(\eta x)}} \\ b_k &= \frac{\mu_m j_k(\eta x) \frac{d[x j_k(x)]}{dx} - \mu_c j_k(x) \frac{d\left[\eta x j_k\left(\frac{\hat{n}_m}{n_c} x\right)\right]}{d(\eta x)}}{\mu_m j_k(\eta x) \frac{d[x h_k(x)]}{dx} - \mu_m j_k(x) \frac{d\left[\eta x h_k\left(\frac{\hat{n}_m}{n_c} x\right)\right]}{d(\eta x)}}\end{aligned}\quad (3)$$

Hasta el desarrollo de ordenadores con una buena capacidad de cálculo la resolución de estas ecuaciones era complicado debido a la gran cantidad de cálculos

requerida. Hoy en día su resolución es más sencillo, aun así la interpretación física de la interacción de las ondas electromagnéticas con partículas a través de estas ecuaciones es extremadamente complicada.

Calculando los factores de eficiencia de scattering para las ecuaciones de Mie mediante un código de MATLAB [2], es posible observar la forma del scattering de luz según el tamaño de partícula respecto a la longitud de onda incidente y el índice de refracción de la partícula, Figura 1. En esta representación se puede observar que hay tendencias muy diferenciadas, partículas pequeñas comparadas con la longitud, partículas pequeñas comparadas con la longitud con índice de refracción bajos, partículas grandes comparadas con la longitud de onda y partículas grandes comparadas con la longitud de onda índices de refracción bajos. Estas zonas se pueden describir mediante diversas aproximaciones, a través de las que se obtienen sencillas expresiones analíticas que explican los procesos de scattering.

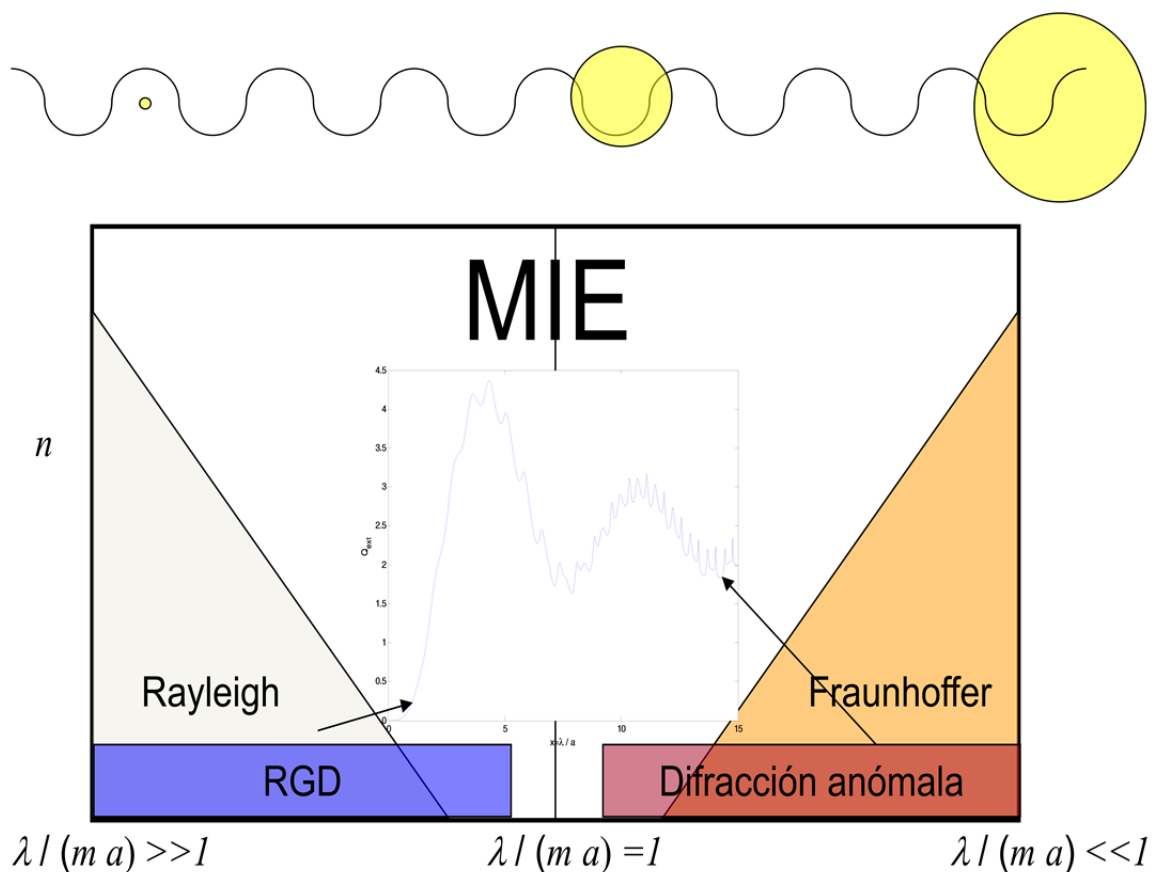


Figura 2. Procesos de scattering de luz mediante la resolución de las ecuaciones de Mie.

Aproximación de Rayleigh

La aproximación de Rayleigh, es válida para partículas muy pequeñas, debe de cumplir las siguientes condiciones:

$$\frac{2\pi m}{\lambda} a \cong 1 \quad a \cong \frac{\lambda}{2\pi m} \quad (4)$$

La longitud de onda de la luz incidente es mucho mayor que el tamaño de la partícula, de esta manera se puede asumir el campo eléctrico como homogéneo. Así el problema electrodinámico se convierte en un problema de electrostática. La eficiencia de scattering para una partícula esférica viene dada por la siguiente expresión:

$$\left\{ \begin{array}{l} Q_{sca} = \frac{32}{27} |m-1| x^4 \\ Q_{abs} = -\frac{8x}{3} \text{Im}(m-1) \end{array} \right. \quad Q = Q_{sca} + Q_{abs}; x = \frac{2\pi m}{\lambda} a$$

La absorción de este proceso de scattering es proporcional a:

$$C_d = 32 f_d \pi^4 \langle a_d^3 \rangle \left| \frac{n_d^2 - n^2}{n_d^2 + 2n^2} \right|^2 \quad (6)$$

Aproximación de Rayleigh-Gans-Debye

La aproximación de Rayleigh-Gans-Debye se usa para inclusiones con una naturaleza muy similar al de la matriz y tamaños pequeños. Debe de cumplir los siguientes requisitos:

$$\left\{ \begin{array}{l} |m-1| \cong 1 \\ \frac{2\pi a}{\lambda} |m-1| \cong 1 \end{array} \right. \quad a \cong \frac{\lambda}{2\pi |m-1|} \quad (7)$$

Para su resolución se tiene en cuenta que cada centro de scattering es independiente. La eficiencia de scattering para una partícula esférica es:

$$Q = 2(m-1)^2 x^2 \quad x = \frac{2\pi m}{\lambda} a \quad (8)$$

Aproximación difracción anómala

Para partículas grandes comparadas a la longitud de onda con un índice de refracción parecido al de la matriz, se da el proceso de scattering por difracción anómala. Los requisitos que se deben de satisfacer para usar esta aproximación son:

$$\begin{cases} |m-1| \cong 1 \\ \frac{2\pi a}{\lambda} \cong 1 \end{cases} \quad a \cong \frac{\lambda}{2\pi} \quad (9)$$

Despreciando las pérdidas por reflexión, se obtiene una eficiencia de scattering independiente de la longitud de onda:

$$Q = 2 - \frac{4}{\rho} \sin \rho + \frac{4}{\rho^2} (1 - \cos \rho) \quad (10)$$

El modelo estándar para describir la transparencia en alúminas es el de Apetz [3]. Este modelo es básicamente una modificación fenomenológica del RGD para esferas isotrópicas. Este modelo reproduce satisfactoriamente la transmitancia óptica de diferentes ejemplos presentes en la literatura en muestras casi libres de porosidad [3-8]. Aun así, el significado físico de la birrefringencia efectiva, un parámetro de ajuste en este modelo, no está claro. En la literatura se pueden encontrar ejemplos de muestras que presentan un tamaño similar de grano pero diferente respuesta óptica [3-5, 7, 9-11].

Además este modelo ignora el efecto de la orientación de los granos en la transparencia de las alúminas, evitando así poder aplicar este modelo sobre cerámicas conformadas por métodos que introducen orientaciones preferenciales como el colado bajo altos campos magnéticos [12], sinterizados por encima de 1600°C [13] y diferentes dopados [9].

3.2. APROXIMACIÓN RAYLEIGH-GANS-DEBYE PARA ESFERAS ANISOTRÓPICAS

A continuación se introducirá una deducción rigurosa de la absorbancia para un conjunto de partículas anisotrópicas en el régimen RGD. A través de este modelo se podrá entender mejor los procesos de scattering de luz en cerámicas densas anisotrópicas.

En nuestro desarrollo, se trata el scattering de luz como una aproximación de bajo contraste para granos anisotrópicos de alúmina con un tamaño no mucho mayor que la longitud de onda. Para este caso, los centros de scattering son cristales que presentan una pequeña diferencia de índice de refracción para el haz de luz que atraviesa la cerámica. En este contexto, se ha elegido la aproximación Rayleigh-Gans-Debye, la cual es válida para pequeños centros de scattering con un índice de refracción muy similar al del entorno ($|m-1| \ll 1$ y $2\pi/\lambda \cdot a \cdot |m-1| \ll 1$), donde m es el cociente entre el índice de refracción el centro de scattering y el entorno, a el radio del centro de scattering y λ la longitud de onda incidente.

El modelo de Rayleigh-Gans-Debye explica extensamente el caso de materiales isotrópicos[14], pero para el caso de alúmina transparentes, material anisotrópico, el modelo será rehecho asumiendo que la polarizabilidad de cada elemento de scattering es un tensor en vez de una constante. Para simplificar se considerará que todo el sistema tiene un índice de refracción medio n_m , muy similar al del monocristal n_o y n_e .

La eficiencia de scattering para una esfera viene dada por la suma de intensidades en un punto P , Figura 2, lejana al centro de scattering:

$$Q_{sca} = \frac{1}{S} \int IdS \quad (11)$$

Por tanto, es necesario calcular la intensidad de scattering en un punto P a una distancia r , suficientemente lejana respecto al monocristal. La intensidad de luz procedente del scattering será igual a la suma de las componentes del campo perpendicular y paralelo procedente del scattering:

$$I_s(\theta, \zeta, \phi) = |E_{s\perp}|^2 + |E_{s\parallel}|^2 \quad (12)$$

Donde ξ y ϕ son los ángulos que forman la normal a la superficie de la muestra y el plano de incidencia con el eje óptico de un único monocristal.

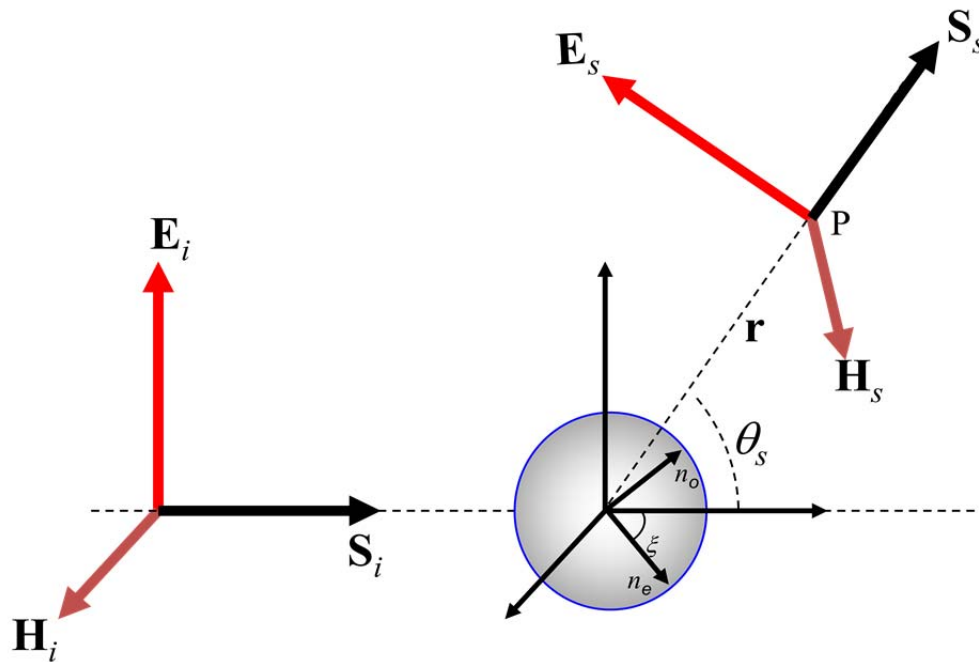


Figura 2. Geometría del campo incidente (\mathbf{E}_i , \mathbf{H}_i) con una esfera anisotrópica con índices de refracción n_e and n_o y campo después del scattering (\mathbf{E}_s , \mathbf{H}_s).

Suponiendo que la cerámica tiene una simetría azimutal, es decir las muestras tienen una forma plana y el eje de simetría es perpendicular a la superficie más larga, Figura 3, la intensidad viene dada por el valor medio angular respecto a ϕ .

$$I(\theta, \zeta) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} I(\theta, \xi, \phi) d\phi \quad (13)$$

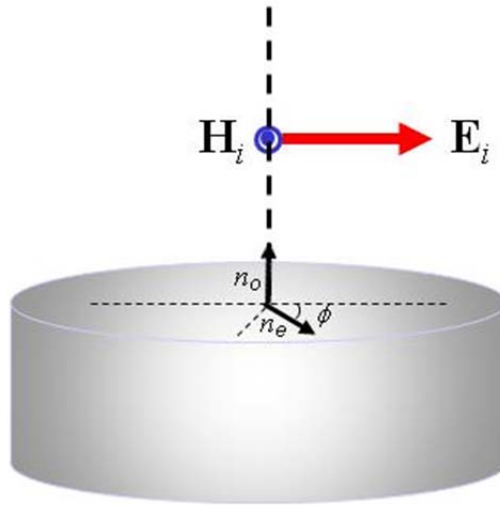


Figura 3. Geometría del campo incidente ($\mathbf{E}_i, \mathbf{H}_i$)

La intensidad de scattering viene dada por:

$$I = \frac{\int_0^{2\pi} |\vec{E}_{s\parallel}|^2 + |\vec{E}_{s\perp}|^2 d\phi}{2\pi} \quad (14)$$

A continuación se determinará el campo producido por el scattering, para ello es necesario calcular la contribución de cada volumen diferencial al campo lejano, que viene dado por el campo eléctrico inducido por su correspondiente momento dipolar:

$$dE_j = \frac{k^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_{av} r} e^{-ikr} (\vec{u}_r \times d\vec{p} \times \vec{u}_r) \quad (15)$$

Donde ϵ_{av} es la constante eléctrica efectiva fuera del centro de scattering y ϵ_0 la constante dieléctrica del vacío. Refiriendo el campo procedente del scattering a un eje cartesiano, donde z es la dirección de propagación, se obtiene siguiendo el desarrollo de Van Hulst[14]:

$$dE_{s\parallel} = \frac{k^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_{av} r} e^{-ikr} (dp_x \cos \theta - dp_z \sin \theta) \quad (16)$$

$$dE_{s\perp} = \frac{k^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_{av} r} e^{-ikr} dp_y$$

Para el caso de cristales anisotrópicos, el momento dipolar inducido por una partícula viene dado por la integral de volumen del tensor polarización por el campo interno:

$$\vec{p} = \int_{V'} \tilde{\alpha}(\vec{r}') \vec{E}(\vec{r}') dV' \quad (17)$$

Donde α es el tensor de polarizabilidad. Para la aproximación de bajo contraste, es decir, ϵ_o y ϵ_e los valores principales del tensor dieléctrico ϵ_r , están próximos a ϵ_{av} , el campo eléctrico incidente se asume como constante y la polarizabilidad de una partícula con forma arbitraria se puede aproximar como :

$$d\tilde{\alpha} = \epsilon_0 (\tilde{\epsilon}_r - \tilde{\epsilon}_{av}) dV' \quad (18)$$

El tensor dieléctrico para cualquier orientación viene dado por:

$$\tilde{\epsilon}_r - \tilde{\epsilon}_{av} = \mathbf{P} \begin{pmatrix} \epsilon_o - \epsilon_{av} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_o - \epsilon_{av} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_e - \epsilon_{av} \end{pmatrix} \mathbf{P}^{-1} \quad (19)$$

Donde \mathbf{P} es la matriz de cambio base a los ejes principales del tensor dieléctrico de la partícula. Siendo ξ el ángulo que forma la tercera componente del tensor dieléctrico con el vector de onda incidente. Para simplificar la notación, se definirán los siguientes parámetros:

$$\begin{cases} \varepsilon_o = \varepsilon_{av} - r_o \Delta \\ \varepsilon_e = \varepsilon_{av} + r_e \Delta \end{cases} \quad (20)$$

$$\begin{cases} r_o + r_e = 1 \\ \varepsilon_e - \varepsilon_o = \Delta \end{cases} \quad (21)$$

Operando la ecuación (17), se obtiene la siguiente expresión para el momento dipolar:

$$d\vec{p} = \frac{\varepsilon_o \Delta}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -r_o + \frac{1}{2} \sin^2(\xi)(1 + \cos 2\phi + \sin 2\phi) \\ -r_o + \sin^2(\xi) \sin \phi (\cos \phi + \sin \phi) \\ \cos(\xi) \sin(\xi) (\cos \phi + \sin \phi) \end{pmatrix} dV \quad (22)$$

Las componentes del campo procedente del scattering (16) es:

$$dE_{s\parallel} = \frac{k^2}{4\pi\varepsilon_{av}r} e^{-ikr} \frac{\Delta}{\sqrt{2}} \left\{ \begin{array}{l} \cos \theta \left[-r_o + \frac{1}{2} \sin^2 \xi (1 + \cos 2\phi + \sin 2\phi) \right] \\ -\sin \theta \left[\cos \xi \sin \xi (\cos \phi + \sin \phi) \right] \end{array} \right\} dV \quad (23)$$

$$dE_{s\perp} = \frac{k^2}{4\pi\varepsilon_{av}r} e^{-ikr} \frac{\Delta}{\sqrt{2}} \left[-r_o + \sin^2 \xi \sin \phi (\cos \phi + \sin \phi) \right] dV$$

En este punto se aplica la aproximación de Rayleigh-Gans, para simplificar los cálculos, es decir, el campo procedente del scattering se calcula integrando cada elemento de volumen independientemente del resto de elementos de volumen. Como resultado, solo un factor de fase $e^{i\delta}$ debe de tenerse en cuenta para realizar la integración, obteniendo así la función $R(\theta)$ [14]. En el caso de esferas anisotrópicas, la función $R(\theta)$, requiere el cálculo de una integral de volumen, que se puede simplificar notablemente si se toma el primer termino de la expansión en serie de potencias de Δ . Como resultado, la intensidad de luz (3) es:

$$I = I_0 \frac{k^4 V^2 |R(\theta)|^2}{(4\pi r \epsilon_{av})^2} \Delta^2 \left[\frac{(1 + \cos^2 \theta) 3 - 8 r_o + 16 r_o^2 + (8 r_o - 4) \cos 2\xi + \cos 4\xi}{16} + \frac{\sin^2 \theta \sin^2 2\xi}{8} \right] + O(\Delta^4) \quad (24)$$

Esta expresión tiene dos componentes, la primera es idéntica a la de esferas isotrópicas, depende de $(1 + \cos^2 \theta)$ multiplicado por un polinomio en $\cos \xi$. En este sistema, surgen términos adicionales en $\sin^2 \theta$, que vienen dados por la contribución no nula de p_z . El siguiente paso para hallar la sección eficaz de scattering (11), será dividir la intensidad por $\pi \cdot a^2$ e integrarla sobre θ . El resultado es:

$$Q_{sca} = \frac{\Delta n^2}{n_{av}^2} [\Phi_1(x) \alpha(\xi, r_o) + \Phi_2(x) \beta(\xi, r_o)] \quad (25)$$

Donde $x = k \cdot a$ siendo k el vector de onda y a el radio del cristal. Los coeficientes α y β dependen de la orientación del cristal ξ , y vienen dados por las siguientes expresiones:

$$\alpha(\xi, r_o) = \frac{3 - 8 r_o + 16 r_o^2 + (8 r_o - 4) \cos 2\xi + \cos 4\xi}{4} \quad (26)$$

$$\beta(\xi, r_o) = \sin^2 2\xi$$

Para determinar la relación entre las variables r_o y r_e con la textura dada por ξ , es necesario determinar el valor efectivo de la constante dieléctrica ϵ_{av} . Con tal propósito se utilizó un modelo de medio efectivo desarrollado para materiales densos anisotrópicos formado por cristales equiaxiales [15].

$$(1 + c_{pez}) \frac{(\epsilon_{av} - \epsilon_o)}{(1 - L) \epsilon_{av} + \epsilon_o} + (1 - c_{pez}) \frac{(\epsilon_{av} - \epsilon_e)}{2L \epsilon_{av} + (1 - 2L) \epsilon_e} = 0 \quad (27)$$

Donde L es el factor de despolarización. Esta expresión es una extensión de la ecuación de Bruggeman [16] válida para materiales densos anisotrópicos. Donde c_{pez} es la

media de la orientación de un vector unidad paralelo al eje óptico extraordinario sobre el campo eléctrico.

La ecuación (27) se puede simplificar para la aproximación de bajo contraste, es decir, para valores ϵ_o y ϵ_e similares. Teniendo en cuenta la definición de r_o y r_e (10,11), se obtiene:

$$\begin{aligned} r_o &= \frac{1 - c_{pez}}{2} \\ r_e &= \frac{1 + c_{pez}}{2} \end{aligned} \quad (28)$$

La información de la textura en la cerámica viene dado por el término c_{pez} [15]. Este término se define como:

$$c_{pez} = 1/4\pi \int \cos^2(\psi) \Gamma_{pe}(\psi) d\Omega \quad (29)$$

Donde $d\Omega$ es el diferencial de ángulo sólido y $\Gamma_{pe}(\psi) = \delta(\Psi - \xi)$ la función densidad de probabilidad correspondiente a la orientación angular del eje óptico extraordinario, que implica que todos los ángulos están orientados en torno a ξ . Una estimación del coeficiente c_{pez} en función de ξ es:

$$c_{pez}(\xi) = \frac{\cos^2(\xi)}{1 + \sin^2(\xi)} \quad (30)$$

Combinando las ecuaciones (28) y (30) resulta:

$$\begin{aligned} r_o &= \frac{\sin^2 \xi}{1 + \sin^2 \xi} \\ r_e &= \frac{1}{1 + \sin^2 \xi} \end{aligned} \quad (31)$$

Finalmente las funciones (25) $\alpha(\xi)$ y $\beta(\xi)$ se pueden escribir como :

$$\alpha(\xi) = \frac{(11 - 4 \cos(2\xi) + \cos(4\xi)) \sin^4(\xi)}{(\cos(2\xi) - 3)^2} \quad (22)$$

$$\beta(\xi) = \sin^2 2\xi$$

La sección eficaz de scattering depende del ángulo promedio de la orientación de los monocristales. La dependencia angular de la función $\alpha(\xi)$ se puede ver en la tabla Tabla I y en la Figura 4.

ξ	$\alpha(\xi)$	ξ	$\alpha(\xi)$
0	0	50	0.36771
5	0.00011368	55	0.46771
10	0.0017151	60	0.57398
15	0.0079185	65	0.68118
20	0.022236	70	0.78274
25	0.047394	75	0.87156
30	0.085	80	0.94082
35	0.13583	85	0.98488
40	0.20015	90	1
45	0.27778		

Tabla I. Valores calculados de la función $\alpha(\xi)$ frente al ángulo de orientación ξ .

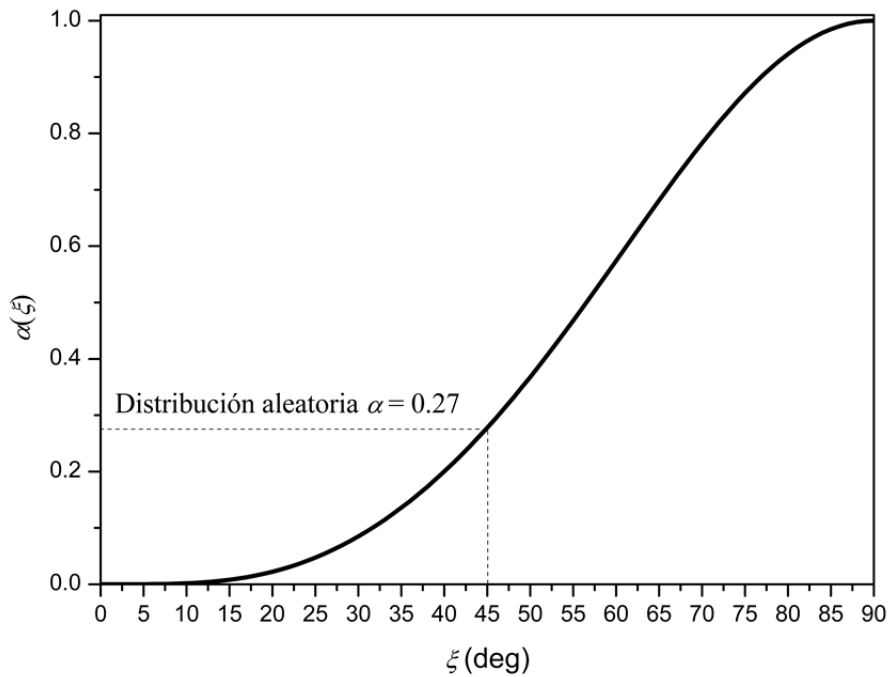


Figura 4. Función de la textura $\alpha(\xi)$ del aproximación RGD scattering frente al ángulo de orientación ξ .

Por otra parte las funciones $\Phi_1(x)$ y $\Phi_2(x)$ vienen dadas por:

$$\Phi_1(x) = \frac{5}{2} + 2x^2 - \frac{7(1 - \cos 4x)}{16x^2} - \frac{\sin 4x}{4x} - \left(2 - \frac{1}{2x^2}\right) (\gamma - \text{Ci}(4x) + \ln 4x) \quad (33)$$

$$\Phi_2(x) = 3 \left(\frac{1 - \cos 4x}{8x^2} - 1 \right) + \frac{\sin 4x}{2x} + \left(2 - \frac{1}{2x^2}\right) (\gamma - \text{Ci}(4x) + \ln 4x) \quad (34)$$

Donde $\gamma=0.577$ es la constante de Euler y Ci está definido por:

$$\text{Ci} = \int_x^\infty \frac{\cos u}{u} du \quad (35)$$

Como la evaluación de las funciones $\Phi_1(x)$ y $\Phi_2(x)$ no es directa, es más conveniente usar sus expansiones asintóticas para tamaños de partícula pequeña ($x \rightarrow 0$) y tamaños de partícula grande ($x \rightarrow \infty$).

$$\Phi_1(x) \simeq \begin{cases} \frac{32}{27} x^4 & \text{if } x \rightarrow 0 \\ 2x^2 & \text{if } x \rightarrow \infty \end{cases} \quad (36)$$

$$\Phi_2(x) \simeq \begin{cases} \frac{16}{27} x^4 & \text{if } x \rightarrow 0 \\ -3 + 2\gamma + \ln 16 + 2 \ln x & \text{if } x \rightarrow \infty \end{cases} \quad (37)$$

En ambos casos $\Phi_1(x)$ y $\Phi_2(x)$, presentan una dependencia de x^4 para longitudes de onda largas, correspondiente a scattering Rayleigh. Para el caso de longitudes de onda más cortas, $\Phi_1(x) \gg \Phi_2(x)$ de modo que $\Phi_2(x)$ es despreciable. El resultado de incluir las aproximaciones (36) y (37) en la ecuación (25) da como resultado:

$$Q(x, \xi) = \begin{cases} 2x^2 \frac{\Delta n^2}{n_{av}^2} \frac{(11 - 4 \cos(2\xi) + \cos(4\xi)) \sin^4(\xi)}{(\cos(2\xi) - 3)^2} & x \gg 1 \\ \frac{32}{27} x^4 \frac{\Delta n^2}{n_{av}^2} \frac{(13 - 4 \cos(2\xi) - \cos(4\xi)) \sin^2(\xi)}{(\cos(2\xi) - 3)^2} & x \ll 1 \end{cases} \quad (38)$$

Las dos componentes de la expresión (38) corresponden, respectivamente, a las aproximaciones de RGD y Rayleigh. Para el caso de cerámicas de alúmina nanoestructurada, según la expresión (38), el paso de scattering Rayleigh a régimen RGD sucede a longitudes de onda cercanas a 1000nm. Para longitudes de onda más largas, las pérdidas por scattering son considerablemente pequeñas respecto a las debidas por la reflectancia superficial (cercanas al 14%), así que nos vamos a centrar en la región de longitud de onda corta, y por consecuencia en la aproximación RGD. La eficiencia de scattering se puede reescribir como:

$$Q(x, \xi) = 2x^2 \frac{\Delta n^2}{n_{av}^2} \alpha(\xi) \quad (39)$$

Donde $\alpha(\xi)$ es la función de textura dado por la ecuación (22).

Finalmente, la transmitancia para una lámina cerámica (despreciando efectos de interferencia) viene dado por:

$$R.I.T. = \left[1 - 2 \left(\frac{n_{av} - 1}{n_{av} + 1} \right)^2 \right] e^{-\kappa d} \quad (40)$$

$$\kappa = \pi a^2 Q_{sca} N = f \frac{3 Q_{sca}}{4 a} \quad (41)$$

Donde R.I.T (Real Inline Transmission) es la transmisión en línea, κ el coeficiente de absorbancia, d es el espesor de la cerámica, N el número de cristales por volumen, f la concentración de centros de scattering. Así, el coeficiente de absorbancia para scattering de grano uniaxial está dado por:

$$\kappa = \begin{cases} \frac{6\pi^2 a}{\lambda^2} \Delta n^2 \frac{(11 - 4 \cos(2\xi) + \cos(4\xi)) \sin^4(\xi)}{(\cos(2\xi) - 3)^2} & x \ll 1 \\ \frac{128\pi^4 a^3 n_{av}^2}{9\lambda^4} \Delta n^2 \frac{(13 - 4 \cos(2\xi) - \cos(4\xi)) \sin^2(\xi)}{(\cos(2\xi) - 3)^2} & x \gg 1 \end{cases} \quad (42)$$

3.3. PROPIEDADES ÓPTICAS

Para entender la respuesta óptica en alúminas densas, se deben de tener en cuenta dos procesos de scattering de luz, el scattering de grano descrito a partir del coeficiente de absorbanza para cristales anisotrópicos calculado en el apartado anterior y el scattering de poro, cuando el tamaño del poro es pequeño comparado con la longitud de onda, scattering Rayleigh, el coeficiente de absorción será proporcional a $(a/\lambda)^4$. Así la transmitancia será:

$$R.I.T. = T_0 e^{-\left(\frac{C_g}{\lambda^4} + \frac{C_p}{\lambda^2}\right)d} \quad (43)$$

El termino T_0 corresponde a las pérdidas debidas a la reflectancia y es el único factor que limita la transmitancia para el caso de monocristales.

$$T_0 = \left[1 - 2 \left(\frac{n_{av} - 1}{n_{av} + 1} \right)^2 \right] \quad (44)$$

La absorción para el caso de scattering de grano y poros vendrá dado por la exponencial:

$$A_T = e^{-\kappa_T d} = e^{-\left(\frac{C_g}{\lambda^4} + \frac{C_p}{\lambda^2}\right)d} \quad (45)$$

Donde C_g y C_p son los coeficientes correspondientes al scattering de grano y poro respectivamente. Así la ecuación (43) se escribe:

$$\log(R.I.T.) = \log(T_0) - \frac{C_p d}{\lambda^4} - \frac{C_g d}{\lambda^2} \quad (46)$$

Un ajuste cuadrático de $\log(R.I.T.)$ vs. λ^{-2} , dará los valores de C_g y C_p . Solo en caso de que C_p sea tan pequeño como el error experimental, se puede concluir que la muestra está libre de porosidad. Este coeficiente es el correspondiente al scattering de Rayleigh:

$$C_p = 32 f_p \pi^4 \langle a_p^3 \rangle \left| \frac{n_p^2 - n^2}{n_p^2 + 2n^2} \right|^2 \quad (47)$$

$\langle a_p^3 \rangle$ es el valor medio del tamaño de poro. Para una distribución de poros, la ecuación (37) será:

$$C_p = 32 \pi^4 \left| \frac{n_p^2 - n^2}{n_p^2 + 2n^2} \right|^2 \sum_j f_{p,j} a_{p,j}^3 \quad (48)$$

Donde $f_{p,j}$ es la concentración en volumen de poros con un radio a_p .

Normalmente se realiza la media estadística de los tamaños de poro y grano para calcular la absorción, de esta manera se subestima que los defectos con mayor volumen contribuyen en mayor medida al scattering de luz. Debido a esto se han usado valores de distribuciones en volumen en vez de realizar la media estadísticas.

El valor medio del poro, para una distribución en volumen viene dado por:

$$\langle a_p^3 \rangle = \frac{\sum_j a_{p,j}^6}{\sum_j a_{p,j}^3} \quad (49)$$

El valor medio del poro $\langle a_p^3 \rangle$ para una distribución heterogénea de tamaños se puede estimar, con un buen grado de fiabilidad, similar al tamaño de poro más grande

observado a_p . Este resultado implica que una pequeña cantidad de grandes poros reducirá drásticamente la transmitancia de la muestra.

Para el caso de scattering de granos (aproximación RGD anisotrópica) se tendrá:

$$\log(R.I.T.) = \log(T_0) - \frac{C_g d}{\lambda^2} \quad (50)$$

Donde C_g a través de las ecuaciones (41) y (42), será:

$$C_g = 6\pi^2 \langle a_g \rangle \Delta n^2 \alpha(\xi) = 6\pi^2 \langle a_g \rangle \Delta n^2 \frac{(11 - 4 \cos(2\xi) + \cos(4\xi)) \sin^4(\xi)}{(\cos(2\xi) - 3)^2} \quad (51)$$

Al igual que en la ecuación (49), $\langle a_g \rangle$ es la distribución en volumen del tamaño de grano:

$$\langle a_g \rangle = \frac{\sum_j a_{g,j}^4}{\sum_j a_{g,j}^3} \quad (52)$$

Para una distribución heterogénea de tamaños de grano, el valor medio del tamaño de grano en volumen será similar al tamaño máximo medido experimentalmente. Así podremos escribir:

$$\log(R.I.T.) = \log(T_0) - \frac{6\pi^2 \langle a_g \rangle}{\lambda^2} \Delta n^2 \alpha(\xi) d \quad (53)$$

Para este caso, un ajuste cuadrático de $\log(R.I.T.)$ vs. λ^{-2} producirá una línea recta. La pendiente de esta línea será proporcional a los valores de $\alpha(\xi)$, el resto de valores presentes en esta ecuación se pueden hallar experimentalmente. El corte de esta línea con el eje x, se corresponde con el logaritmo de la transmitancia para una muestra libre de poros.

Así se establece que para el caso de muestras densas de alúmina transparentes, el scattering de RGD debido al grano, dependerá del tamaño de su grano más grande y de su orientación.

3.4. COMPARACIÓN CON MODELOS TEÓRICOS PREVIOS

En el modelo de de Apetz et al. [3], se introduce el parámetro fenomenológico, Δn_{Apetz} , relacionado con la constante de birrefringencia $\Delta n = n_e - n_o$. De acuerdo con la ecuación (53) la relación entre Δn_{Apetz} y ξ , viene dada por:

$$\Delta n_{Apetz} = \Delta n \sqrt{2\alpha}$$

$$\Delta n_{Apetz} = \Delta n \sqrt{2(11 - 4 \cos 2\xi + \cos 4\xi)} \frac{\sin^2 \xi}{\cos 2\xi - 3} \quad (54)$$

El modelo de Apetz establece que el valor de orientación aleatorio para Δn_{Apetz} es $2/3 \cdot \Delta n = 0.0053$. Usando la ecuación (54) se calcula el valor de orientación correspondiente para este valor de Δn , obteniendo un valor $\xi = 41^\circ$, que es similar al valor de orientación aleatorio $\xi = 45^\circ$ según el modelo considerado [15, 17]. Aun así esta similitud es una coincidencia. Para un valor aleatorio de Δn_{Apetz} debería de ser $1/3 \cdot \Delta n$, de acuerdo con la expresión:

$$\langle n \rangle_{random} = \frac{2}{3} n_o + \frac{1}{3} n_e \quad (55)$$

$$\Delta n_{Apetz, random} = \langle n \rangle_{random} - n_o = \frac{1}{3} \Delta n \quad (56)$$

Por fortuna, otro error en la estimación del valor de la concentración de centros de scattering $f=1/2$, en vez de el valor correcto para cerámicas densas $f=1$, compensa este término.

Según la expresión (53) el tamaño máximo de grano y la función de textura están correlacionados con la transmitancia, lo cual contrasta con el hecho de que la influencia de la textura en la transparencia en la alúmina haya sido ignorada en la literatura.

Como resultado, el tamaño medio de grano es el único parámetro considerado para explicar la transparencia en los materiales cerámicos. En el modelo propuesto, se ha establecido que el tamaño de grano no es el único parámetro que determina la transmitancia óptica ya que la orientación de los granos debe de tenerse en cuenta también. De hecho en artículos recientes [9] se ha determinado que dopados de CaO y TiO₂ en alúmina, presentan valores $n_{Apel\xi}$ pequeños como 0.0028 (en el artículo original el grano de ajuste es más pequeño que el tamaño de grano más grande observado). Este valor no se corresponde con una orientación aleatoria de los cristales si no con un valor de orientación $\xi=26^\circ$. De hecho es bien sabido que el dopado induce crecimientos preferenciales en la alúmina [18, 19].

3.5. BIBLIOGRAFIA

1. Bohren, C.F., ed. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. ed. Wiley. 1983.
2. Mätzler, C., *MATLAB Functions for Mie Scattering and Absorption*. Institut für Angewandte Physik, 2002. **2002-08**.
3. Apetz, R. and M.P.B. van Bruggen, *Transparent alumina: A light-scattering model*. Journal of the American Ceramic Society, 2003. **86**(3): p. 480-486.
4. Bernard-Granger, G., *Influence of MgO or TiO₂ doping on the sintering path and on the optical properties of a submicronic alumina material*. Scripta materialia, 2007. **56**(11): p. 983-986.
5. Jiang, D., et al., *Optically transparent polycrystalline Al₂O₃ produced by spark plasma sintering*. Journal of the American Ceramic Society, 2008. **91**(1): p. 151-154.
6. Krell, A. and J. Klimke, *Effects of the homogeneity of particle coordination on solid-state sintering of transparent alumina*. Journal of the American Ceramic Society, 2006. **89**(6): p. 1985-1992.
7. Li, J.G. and Y.P. Ye, *Densification and grain growth of Al₂O₃ nanoceramics during pressureless sintering*. Journal of the American Ceramic Society, 2006. **89**(1): p. 139-143.
8. Shen, Z.J., et al., *Spark plasma sintering of alumina*. Journal of the American Ceramic Society, 2002. **85**(8): p. 1921-1927.
9. Bernard-Granger, G., *Influence of co-doping on the sintering path and on the optical properties of a submicronic alumina material*. Journal of the American Ceramic Society, 2008. **91**(5): p. 1703-1706.
10. Chakravarty, D., *Spark plasma sintering of magnesia-doped alumina with high hardness and fracture toughness*. Journal of the American Ceramic Society, 2008. **91**(1): p. 203-208.
11. O, Y.T., et al., *Effect of grain size on transmittance and mechanical strength of sintered alumina*. Materials Science and Engineering A, 2004. **374**(1-2): p. 191-195.
12. Sakka, Y., *Fabrication and some properties of textured alumina-related compounds by colloidal processing in high-magnetic field and sintering*. Journal of the European Ceramic Society, 2008. **28**(5): p. 935-942.
13. Guilmeau, E., et al., *Rietveld Texture Analysis of Alumina Ceramics by Neutron Diffraction*. Chem. Mater., 2005. **17**(1): p. 102-106.
14. Hulst, H.C.H.C.v.d., *Light scattering by small particles*.

15. Pecharroman, C., *Determination of texture by infrared spectroscopy in titanium oxide-anatase thin films*. Journal of applied physics, 2003. **93**(8): p. 4634-4645.
16. Bruggeman, D.A.G., *Calculation of various physics constants in heterogenous substances I Dielectricity constants and conductivity of mixed bodies from isotropic substances*. Annalen Der Physik, 1935. **24**(7): p. 636-664.
17. Ocana, M., *Analysis of texture and microstructure of anatase thin films by Fourier transform infrared spectroscopy*. Thin Solid Films, 2006. **515**(4): p. 1585-1591.
18. Swiatnicki, W., *GRAIN-BOUNDARY STRUCTURE AND INTERGRANULAR SEGREGATION IN AL₂O₃*. Acta metallurgica et materialia, 1995. **43**(2): p. 795-805.
19. Kebbede, A., *Anisotropic grain growth in alpha-Al₂O₃ with SiO₂ and TiO₂ additions*. Journal of the American Ceramic Society, 2000. **83**(11): p. 2845-2851.

Procesamiento y caracterización de materiales

4.1. INTRODUCCIÓN

De acuerdo con el capítulo teórico se ha visto que las condiciones necesarias para la obtención de alúminas transparentes son:

- Baja porosidad (<0.5%).
- Tamaño de poro máximo <50nm.
- Tamaño de grano pequeño <1 μ m
- Orientación preferencial del eje c .

Se ha seguido un procesamiento convencional de polvos cerámicos, adaptado al carácter nanométrico de la alúmina a usar, enfocado a conseguir un verde con altas densidades y sin aglomerados. Posteriormente se busco eliminar la porosidad mediante el sinterizado de los cuerpos en verde en un horno. Durante este paso fue crucial controlar el crecimiento de grano, para ello se estudio cómo la variación de temperatura, tiempo y atmósfera (aire, vacío) durante la sinterización y tratamiento post-HIP afecta a la microestructura final.

Por otra parte, dado que el tamaño de grano de la alúmina sinterizada no es lo suficientemente pequeña para la obtención de transmitancias altas, se ha desarrollado un método enfocado a inducir una orientación preferencial en los compactos de alúmina mediante la aplicación de campos magnéticos durante el proceso de colado. De este modo el scattering de grano se minimiza, permitiendo trabajar con tamaños de partícula más grande

4.2. MATERIALES DE PARTIDA

Para la realización de este estudio se escogió como material de partida el corindón o α -alúmina[1]. La α -alúmina cristaliza en el sistema romboédrico con un grupo espacial $R\bar{3}C$ [2].

Para la realización de ventanas transparentes por procesamiento convencional, se ha utilizado una alúmina policristalina comercial Taimei, TM-DAR. Esta alúmina tiene una pureza >99.99%. En la tabla 4.1 se pueden observar las características más relevantes.

Producto		$S_E (m^2/g)$	$d_{50}(nm)$			
Taimei TM-DAR		14.5	170			
Análisis Químico (ppm)						
Si	Fe	Na	K	Ca	Mg	Cu
10	8	8	3	3	2	1

Tabla 4.1. Características y análisis químico del polvo de alúmina.

La Figura 1.a muestra una imagen TEM de las partículas, las formas de los granos son irregulares. c [3].

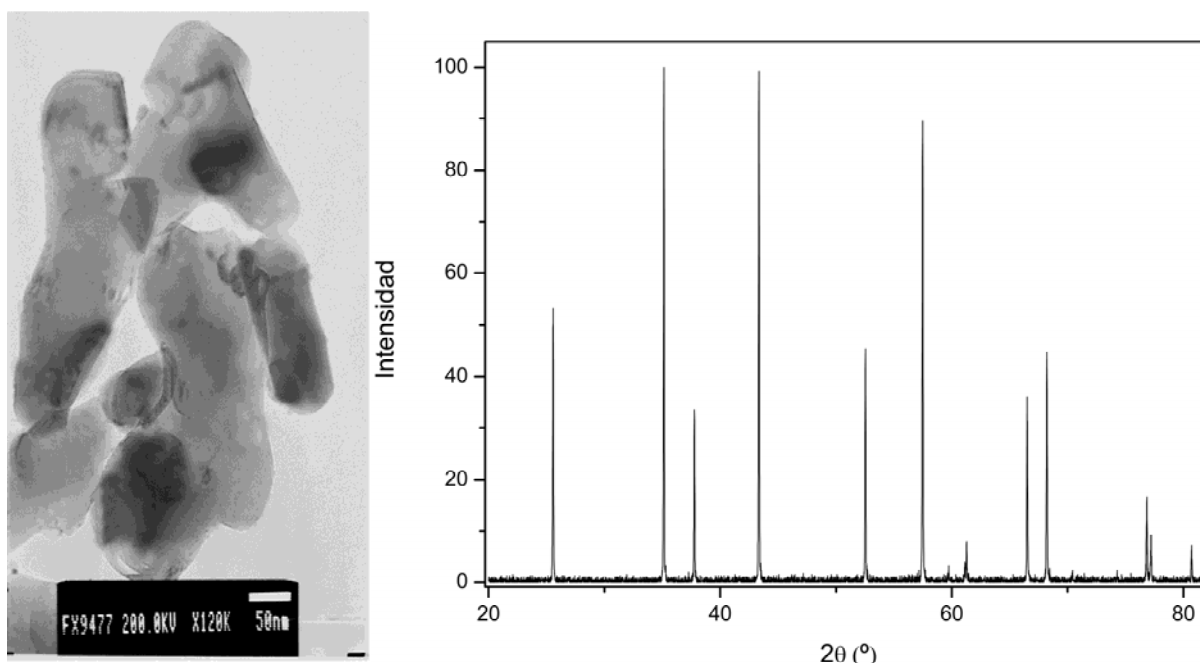


Figura 1. a) Micrografía TEM de los granos de alúmina Taimei TM-DAR b) Difractograma del polvo de alúmina Taimei TM-DAR

Para la preparación de ventanas transparentes mediante el colado en campos magnéticos, se ha utilizado una alúmina monocristalina comercial Sumitomo AA04. Esta alúmina tiene una pureza >99.99%. En la Tabla 4.2 se pueden observar las características más relevantes.

Producto						
		$S_E (m^2/g)$	$d_{50}(nm)$			
Sumitomo AA04		4.7	450			
Análisis Químico (ppm)						
Si	Fe	Na	K	Ca	Mg	Ba
5	5	5	2	1	1	1

Tabla 4.2. Características del polvo de alúmina Sumitomo AA04.

En la Figura 2.a se puede observar la forma cuasiesférica de los monocristales de alúmina. Del mismo modo el difratograma de RX realizado sobre el polvo de alúmina (Figura 4.b), no presenta presencia de ninguna otra fase [3].

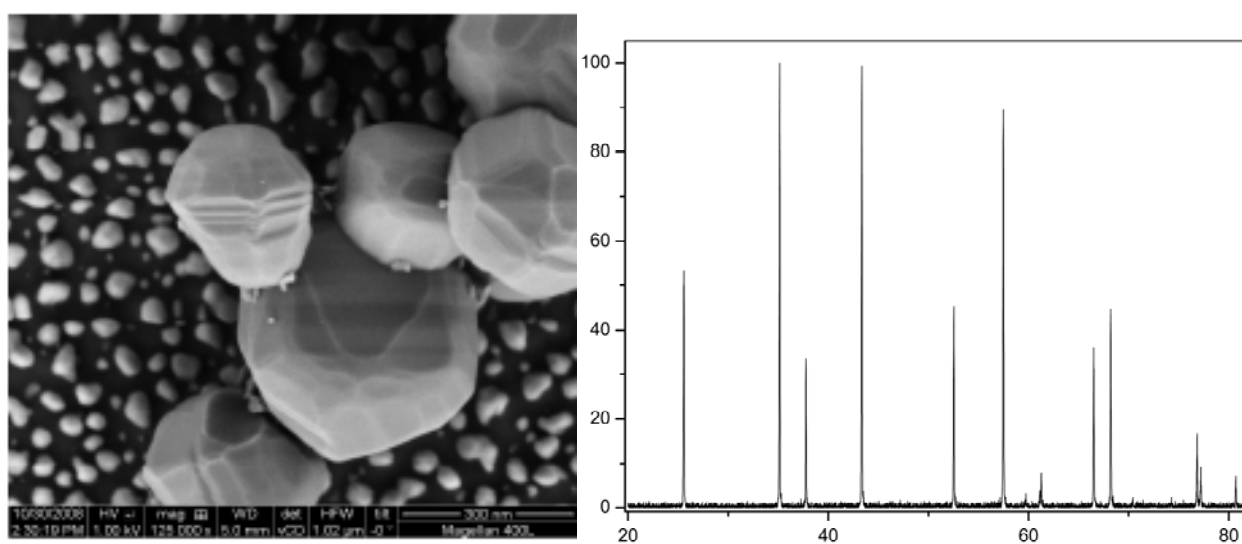


Figura 2. a) Micrografía SEM de los monocristales de alúmina. b) Difractograma del polvo de alúmina

4.3. PROCESAMIENTO

Se realizó un procesamiento cerámico en vía húmeda para obtener un cuerpo sinterizado transparente. El esquema básico del procesamiento (Figura 3), realizado es:

1. Mezclado del dispersante con agua destilada, ajustando el pH para las disoluciones que lo requieran.
2. Preparación de las suspensiones estables, se mezcla el agua destilada con los polvos de alúmina bajo agitación magnética.

3. Ultrasonidos de sonda durante 3 minutos para romper los aglomerados de la suspensión.
4. Homogeneización de la muestras mediante molienda con bolas de alúmina de alta pureza durante 24h.
5. Eliminación de las burbujas de la suspensión mediante un vacío de 200mbar.
6. Formación de los compactos en verde mediante el colado de la suspensión sobre un molde de alúmina:
 - a. Sin campo Magnético
 - b. Con campo Magnético
7. Sinterización de los compactos en verde:
 - a. Sinterización en vacío.
 - b. Sinterización en aire.
8. Sobre algunas muestras sinterizadas en vacío se realizó un tratamiento post-HIP (prensado isostático en caliente)

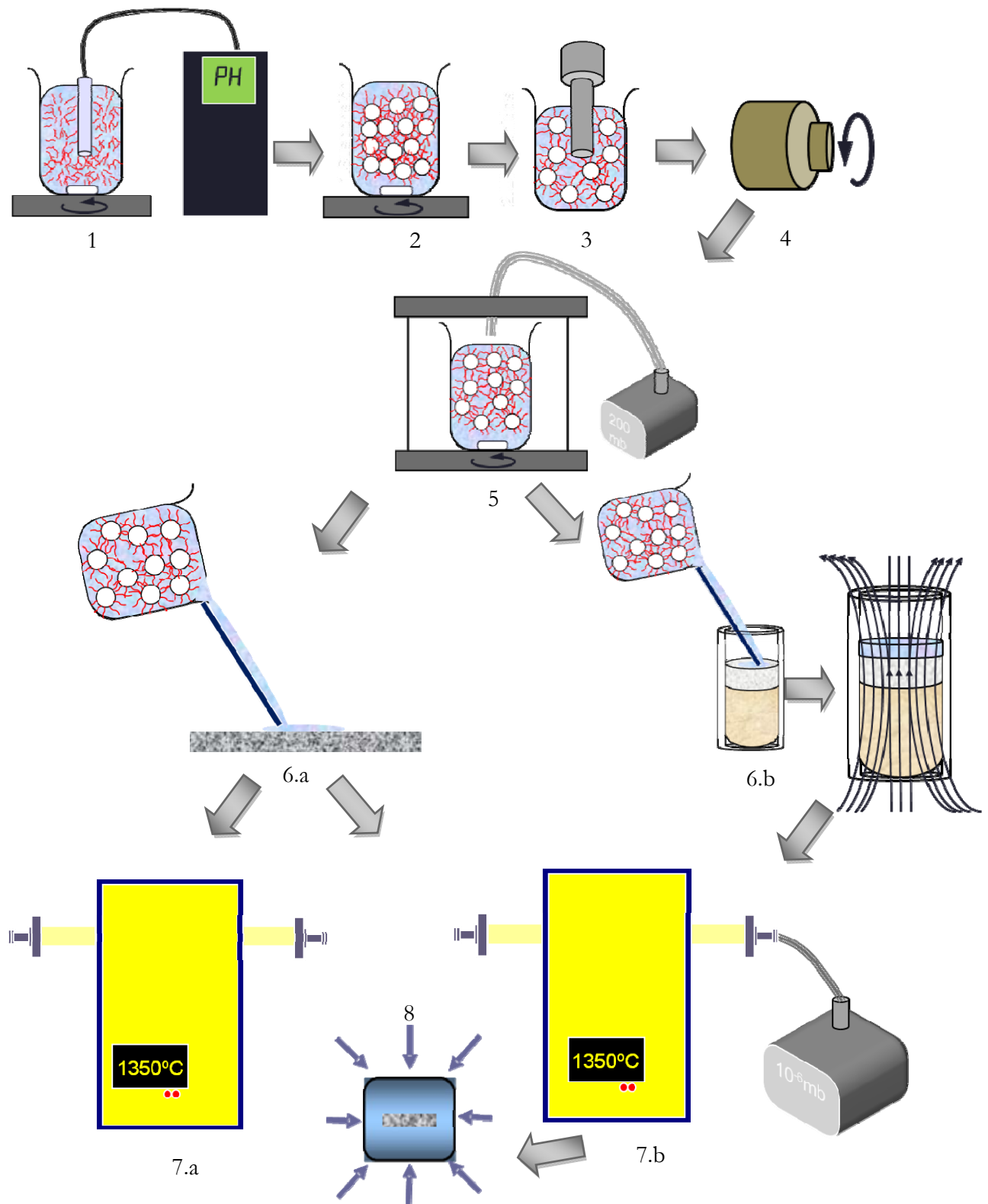


Figura 3. Esquema del procesado. 1. Preparación de disoluciones. 2. Preparación de suspensiones de alúmina estables. 3. Eliminación de agregados con ultrasonidos. 4. Homogeneización en molino de bolas. 5. Eliminación de burbujas. 6. Colado sobre alúmina. a. sin campo magnético. b. con campo magnético. 7. a. Sinterización en aire. 7. b. Sinterización en vacío. 8. Prensado Isostático en caliente.

4.4. BUSQUEDA DE LOS PARÁMETROS REOLÓGICOS PARA EL COLAJE DE ALÚMINAS TRANSPARENTES

4.4.1 .ALÚMINA NANOMÉTRICA TM-DAR

Mediante la técnica del colado se pueden conseguir compactos en verde con bajo número de defectos y una alta densidad (>50%). La elección de los parámetros óptimos del colaje es de crucial importancia ya que el empaquetado y la homogeneidad del compacto en verde condicionará en gran medida las características del material final [4, 5].

Para conseguir un compacto en verde de estas características es necesario preparar una suspensión estable de alúmina con un alto contenido en sólidos sin aglomerados y baja viscosidad (130-300cP). La estabilización de la suspensión se llevo a cabo mediante el uso de un defloculante electroestérico, en nuestro caso Dolapix CE 64 (polimetacrilato de sodio libre de álcali), este tipo de defloculante tiene la ventaja de ser eliminado íntegramente a través de un tratamiento térmico como el que sufre el material durante la sinterización, aun así se intentó usar la mínima cantidad posible. Para conseguir las condiciones óptimas de colaje fue necesario realizar un estudio reológico de las suspensiones de alúmina.

El procedimiento para hallar la concentración óptima de sólidos consistió en variar la concentración de sólidos manteniendo constante el porcentaje de defloculante. Para cada concentración de sólidos se realizó una medida de viscosidad con el reómetro.

Mediante la variación del contenido en sólidos se busca obtener una suspensión estable con el mayor contenido en sólidos posible, ya que una carga alta de sólidos implica: reducción de la contracción durante el secado, obtención de compactos en verde con una alta densidad y microestructuras homogéneas. Debido a esto, se escogió una concentración de sólidos mínima del 60%, con una concentración de Dolapix constante, 0.5% en peso respecto al contenido de sólidos

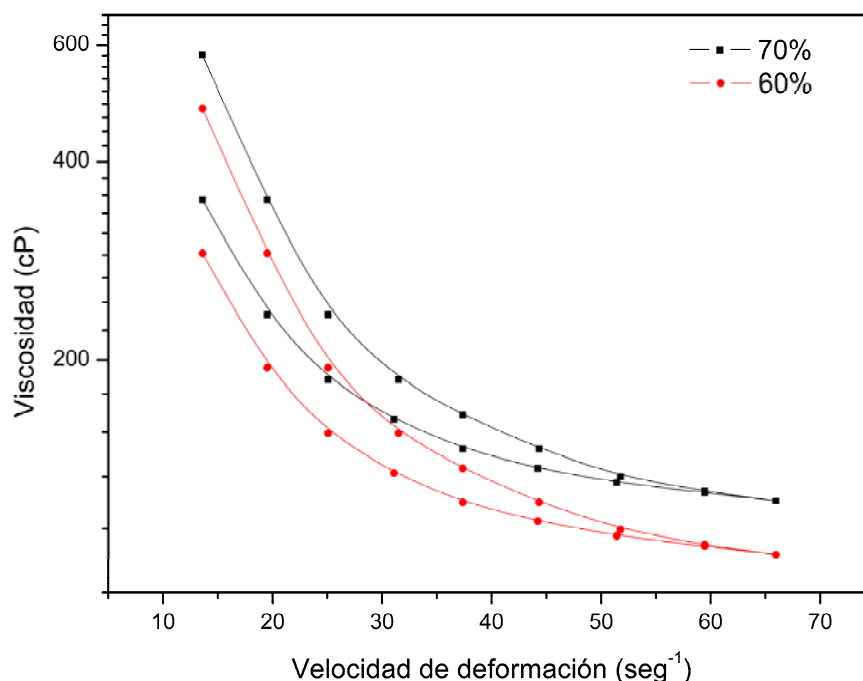


Figura 4. Viscosidades obtenidas variando la concentración de sólidos, manteniendo constante la concentración de Dolapix (0.5%). Las líneas son unas guías para el ojo.

A partir de los datos de viscosidad obtenidos, Figura 4, se puede observar como al aumentar la carga de sólidos aumenta la viscosidad. Este hecho es debido a la reducción de las distancias entre partículas que incrementa la probabilidad de interacción y por tanto el valor de la viscosidad. No se realizaron ensayos por encima del 70% en concentración de sólidos ya que al disminuir más la distancia entre partículas dominará la fuerza de Van der Waals respecto a la fuerza electroestérica creada por el defloculante, produciéndose así la floculación de la suspensión[6].

De acuerdo con la Figura 4, el comportamiento de las suspensiones estudiadas es de tipo pseudoplástico, la viscosidad tiende a disminuir a medida que aumenta la velocidad de cizalla. En condiciones de reposo se forman estructuras entre partículas que se rompen cuando se aumenta la velocidad de cizalla. A su vez se puede observar un comportamiento tixotrópico, es decir la viscosidad disminuye al aplicar un esfuerzo de cizalla y hay una recuperación gradual de la estructura al eliminar el esfuerzo.

A partir de estos datos se ha escogido como óptima la concentración de sólidos del 60%.

El estudio se completó variando la concentración de dolapix con una carga de sólidos constante. De esta manera se buscó la viscosidad ideal para realizar el colaje.

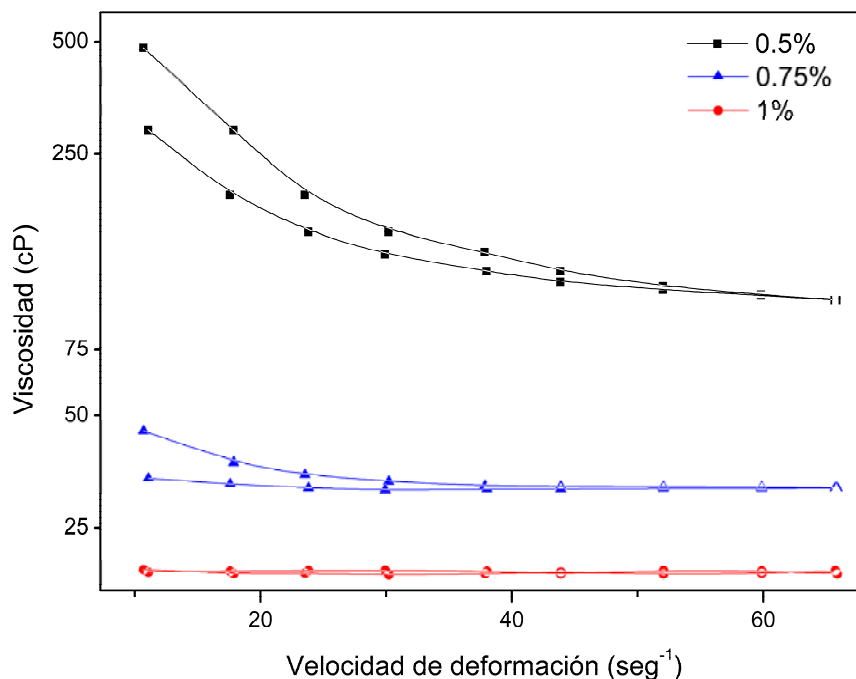


Figura 5. Viscosidades obtenidas variando la concentración de defloculante, manteniendo constante la concentración de sólidos (60%).

Como se puede observar en la Figura 5, a medida que se aumenta la concentración de dolapix disminuye la viscosidad. Para una concentración de un 1% la suspensión se comporta como un fluido newtoniano[7], la viscosidad no varía con el tiempo produciendo una línea paralela al eje de abscisas. No se disminuyó la concentración de Dolapix por debajo del 0.5%, ya que esto llevaría a un aumento no deseado de la viscosidad.

La suspensión con un 0.5% de Dolapix presenta un comportamiento pseudoplástico y un valor de viscosidad (300cP), muy próximo al valor buscado.

El comportamiento pseudoplástico[8] es importante para llevar a cabo la operación del colaje de la barbotina, al ser la viscosidad de la suspensión alta en condiciones de reposo, dificulta la tendencia de las partículas a sedimentar. Sin embargo, al realizar el colado sobre una superficie microporosa, se produce una presión de succión capilar del orden de ~0.2 MPa, lo cual disminuye la viscosidad de la suspensión a condiciones de flujo produciéndose así el filtrado de la suspensión en el molde.

Los parámetros finales obtenidos mediante este estudio para la realización de las suspensiones de alúmina fueron una carga de sólidos del 60% y un contenido de dispersante del 0.5%

4.4.2 ALÚMINA EN CAMPO MAGNÉTICO

4.4.2.1. Introducción

En este apartado se desarrollo un método para la obtención de compactos orientados. El texturado de los granos de alúmina se está estudiando actualmente para fabricar substratos de alúmina usados en la industria microelectrónica, con el fin de reducir la anisotropía en la constante dieléctrica [9]. También se ha estudiado el reforzamiento de la matriz de alúmina mediante la orientación de los granos, consiguiendo mejorar la resistencia al choque térmico e inhibir la propagación de la grieta [10].

Pequeñas orientaciones se pueden introducir mediante diferentes métodos, tales como el colado[11] y el colado en cinta[12] durante el procesado del compacto en verde; o mediante la técnica de prensado en caliente (Hot-press) durante la sinterización, ya que debido a la presión se inducen crecimientos en una determinada dirección. Sin embargo, la obtención de un alto grado de orientación de los granos del material se consigue solo mediante dos técnicas: la orientación mediante fase líquida [13] y la orientación mediante campo magnético [14].

Orientación en fase líquida

El proceso de orientación mediante fase líquida consiste en la introducción de CaO y SiO₂ en la alúmina. De este modo, se forma una fase líquida durante la sinterización, a temperaturas >1265°C [15], que provoca el crecimiento anisotrópico de la alúmina [16]. Para conseguir la orientación de la alúmina se introduce un semillado de granos de alúmina crecidos anisotrópicamente con formas de plaquetas(~5%) dentro de una matriz de granos más pequeños. La orientación de los granos con formas de plaquetas se puede realizar mediante el conformado, colado, colado en cinta o extrusión[11, 12]. Finalmente, durante la sinterización, los granos más pequeños son absorbidos por los granos más grandes y reorientados, efecto conocido como Ostwald ripening [17]. El problema de esta técnica es

la alta porosidad final que se obtiene, ya que las semillas con formas de plaquetas, tienden a impedir la densificación total de la muestra [18].

Orientación mediante campo magnético

Mediante el uso de altos campos magnéticos es posible observar diferentes efectos magnéticos, levitación diamagnética, orientación, efecto Moses etc. en materiales no magnéticos como los paramagnéticos y los diamagnéticos [19, 20]. En este sentido las fuerzas creadas se pueden usar para alinear cristales ya que éstas los rotarán según las líneas de campo magnético. Esta rotación solo es aplicable a materiales con anisotropías magnéticas que surgen de las diferencias en la susceptibilidad magnética [21]. El mayor problema que presenta esta técnica es la necesidad de usar suspensiones muy diluidas, lo que da como resultado compactos en verde de mala calidad.

Por otro lado, la mayor ventaja de este método es que no necesita introducir dopados que puedan afectar a las propiedades ópticas del material.

Por tanto, en este apartado se estudiaron las condiciones necesarias para obtener un verde orientado de buena calidad.

4.4.2.2. Parámetros que afectan a la orientación de cristales mediante un campo magnético

Los materiales anisotrópicos con simetría axial presentan un tensor de susceptibilidad magnética con dos autovalores diferentes, susceptibilidades χ_{xy} y χ_x , Figura 7. En el caso de la alúmina, la componente a lo largo de χ_{xy} es más pequeña que en la χ_x [22], ambas son negativas ($\chi_{ab} < \chi_c < 0$), y por tanto, la susceptibilidad anisotrópica diamagnética $\Delta\chi = \chi_{xy} - \chi_x$ es negativa. Bajo la aplicación de un fuerte campo magnético (\mathbf{H}) en dirección al eje c , el cristal experimenta un momento por el tiende a orientarse según el campo.

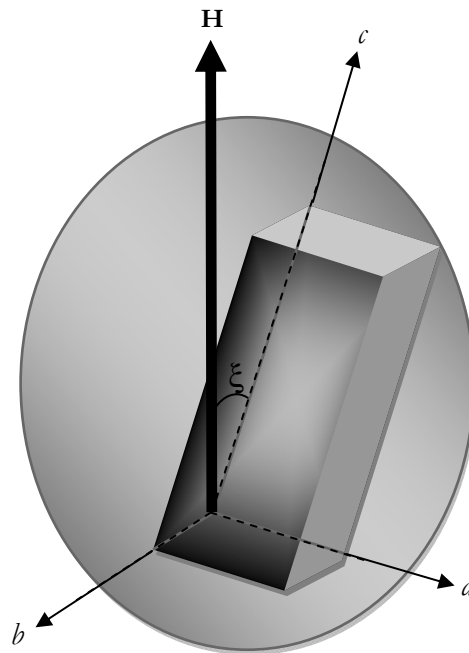


Figura 7. Rotación por un torque magnético de una partícula de alúmina con una celda unidad asimétrica

La magnetización (\mathbf{M}) inducida por un campo externo (\mathbf{H}) sobre un material se puede expresar como:

$$\mathbf{M} = \tilde{\chi}\mathbf{H} \quad (1)$$

Donde $\tilde{\chi}$ es el tensor susceptibilidad diamagnética en volumen, negativa y adimensional.

$$\tilde{\chi} = \begin{pmatrix} \chi_{xy} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{xy} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{zz} \end{pmatrix} \quad (2)$$

La interacción de la magnetización con el campo externo aplicado, da lugar a la energía magnética:

$$E_{\text{mag}} = -\frac{V\chi_c B^2}{2\mu_0} - \frac{V\Delta\chi B^2}{2\mu_0} \cos^2 \xi \quad (3)$$

Donde μ_0 es la permeabilidad magnética en el vacío, V es el volumen del cristal, y ξ es el ángulo que forma el campo magnético con el eje del cristal c . El segundo término de la ecuación (3) depende de la orientación y es el que determina el alineamiento con el campo magnético. De este modo cuando el segundo término de la ecuación es mayor que la energía térmica, el mínimo de energía se alcanza con el c paralelo a \mathbf{H} . De estas condiciones se determina el volumen mínimo del cristal debe satisfacer la siguiente condición:

$$V > \frac{2k_B T \mu_0}{|\Delta\chi| B^2} \quad (4)$$

Siendo k_B la constante de Boltzmann. Aproximando el volumen (V) del cristal al de una esfera, se puede calcular el tamaño mínimo de cristal necesario para ser orientado bajo un determinado campo, con una temperatura de 300K y diferentes $\Delta\chi$, tal como se aprecia en la Figura 8.

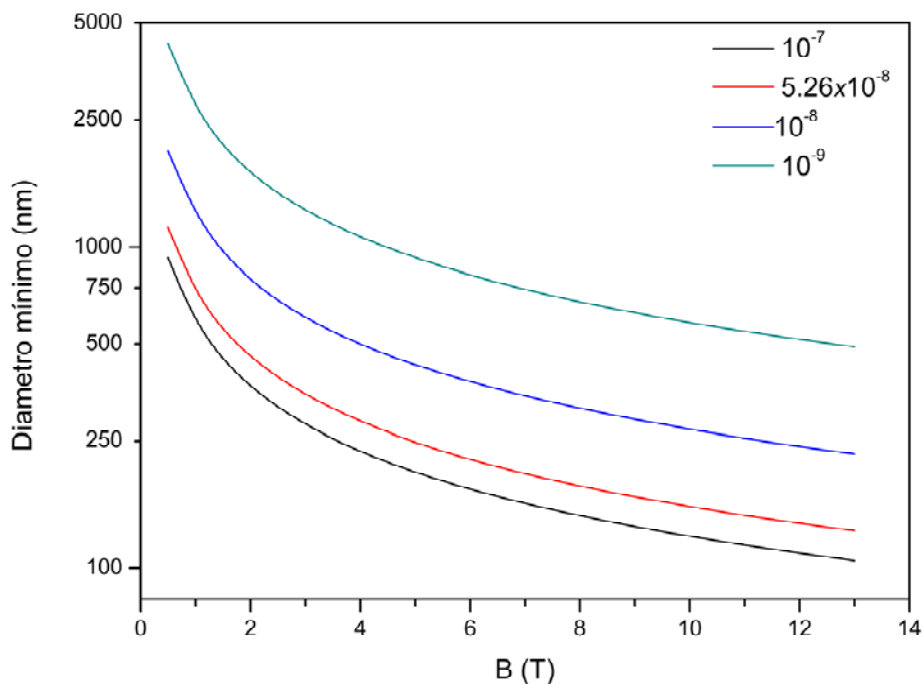


Figura 8. Diámetro mínimo de cristal necesario para ser orientado frente a campo magnético para diferentes valores de susceptibilidad magnética.

En la Figura 8, se puede observar que cuanto menor es la susceptibilidad magnética, mayor tamaño de cristal es necesario para conseguir orientarlo con el mismo campo magnético.

Para calcular la rotación del cristal cuando está inmerso en un líquido con viscosidad η [23], es necesario estimar el balance entre el momento magnético y el momento hidrodinámico. El torque \mathbf{N} que actúa sobre el cristal por la aplicación de un campo magnético viene dado por la siguiente expresión:

$$\mathbf{N} = \frac{V\Delta\chi B^2}{\mu_0} \sin \xi \cos \xi \boldsymbol{\omega} \quad (5)$$

Donde $\boldsymbol{\omega}$ es un vector unitario perpendicular al eje c y al campo \mathbf{H} . El balance entre los dos momentos se expresa de la siguiente manera:

$$L \left(\frac{d\xi}{dt} \right) = \frac{-V\Delta\chi B^2}{\mu_0} \sin \xi \cdot \cos \xi \quad (6)$$

El término de la izquierda representa el momento hidrodinámico. La solución a esta ecuación diferencial viene dada por la expresión:

$$\tan \xi = \tan \xi_0 e^{\left(\frac{-t}{\tau}\right)} \quad (7)$$

De modo que la tasa de alineamiento, τ^{-1} , se define como:

$$\tau^{-1} = \left(\frac{V}{L} \right) \frac{\Delta\chi B^2}{\mu_0} \quad (8)$$

Para el caso de un cristal con forma esférica, el término hidrodinámico vendrá dado por $L = 8\pi\eta a^3$, siendo a el radio del cristal, y el volumen $V = (4/3)\pi a^3$. Por tanto, la tasa de alineamiento de un cristal bajo un campo magnético es:

$$\tau^{-1} = \frac{\Delta\chi B^2}{6\eta\mu_0} \quad (9)$$

Siendo η la viscosidad el medio. Como se puede observar, en la ecuación (9) la tasa de alineamiento es independiente del tamaño del cristal, siempre que el tamaño sea lo suficientemente grande para superar la energía térmica, ecuación (4). En la Figura 9, se puede observar la dependencia del tiempo de orientación a diferentes viscosidades.

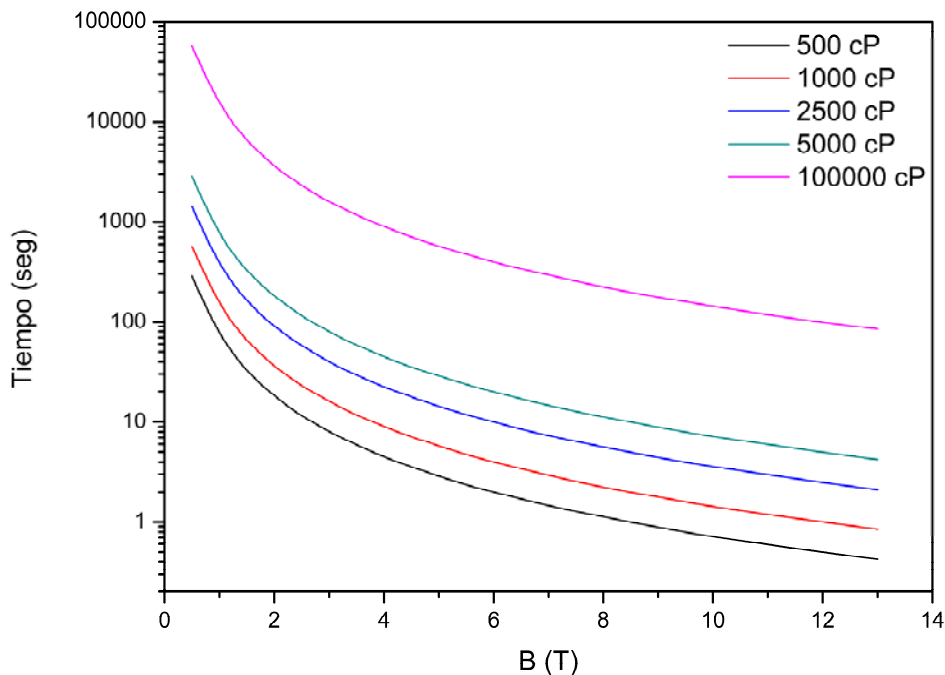


Figura 9. Tiempo necesario para orientar un cristal frente a campo magnético para diferentes valores de viscosidad.

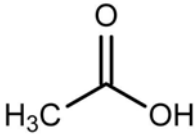
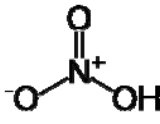
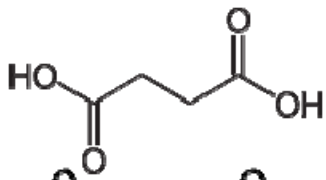
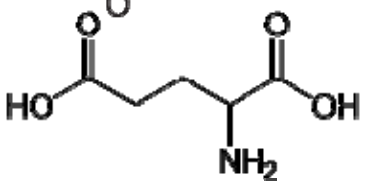
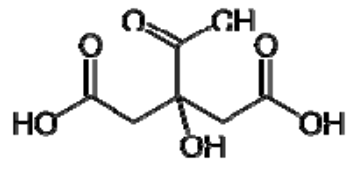
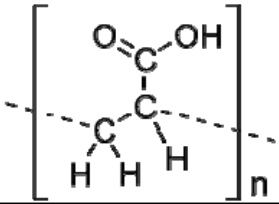
4.4.2.3. Parámetros óptimos

El objetivo principal de este apartado consiste en optimizar el efecto del campo magnético sobre los monocristales de alúmina para conseguir el mayor grado de orientación posible durante el proceso de colado. A su vez se ha intentado que el verde obtenido tenga la mayor densidad posible y menor número de defectos[24]. Con este fin se ha trabajado con suspensiones con una carga de sólidos del 50% en peso.

El estudio se ha centrado en analizar cómo la adsorción de diferentes moléculas orgánicas e inorgánicas sobre la superficie de la alúmina afecta a la capacidad de giro de los monocristales de alúmina. Las diferentes moléculas estudiadas modifican la repulsión entre las partículas, bien aumentando la carga superficial o bien creando barreras estéricas entre las partículas[25-27]. Se usaron como dispersantes varios ácidos carboxílicos de bajo peso

molecular, uno de alto peso molecular y ácido nítrico. Las características de estos ácidos se pueden observar en la Tabla III.

Tabla III.

Muestra	Peso Molecular (g/mol)	pKa	Estructura Química
Ácido Nítrico	63.01	-1.4	
Ácido Acético	60.05	4.74	
Ácido Succínico	118.08	4.2/5.2	
Ácido Glutámico	147.13	1.9/3.1	
Ácido Cítrico	192.12	3.09/4.75/5.41	
Ácido Poliacrílico	2000	4.35	

El estudio de la interacción entre las partículas y el dispersante es un proceso complejo ya que en él influyen un gran número de factores, tales como el pH, la fuerza iónica, la solubilidad del dispersante, la composición de la superficie del polvo, temperatura etc. [28-30]. Para estudiar tanto la dispersión de las partículas de alúmina como la adsorción específica de estas moléculas sobre la superficie facetada del polvo, se realizaron medidas del potencial Zeta para diferentes pH, Figura 10.

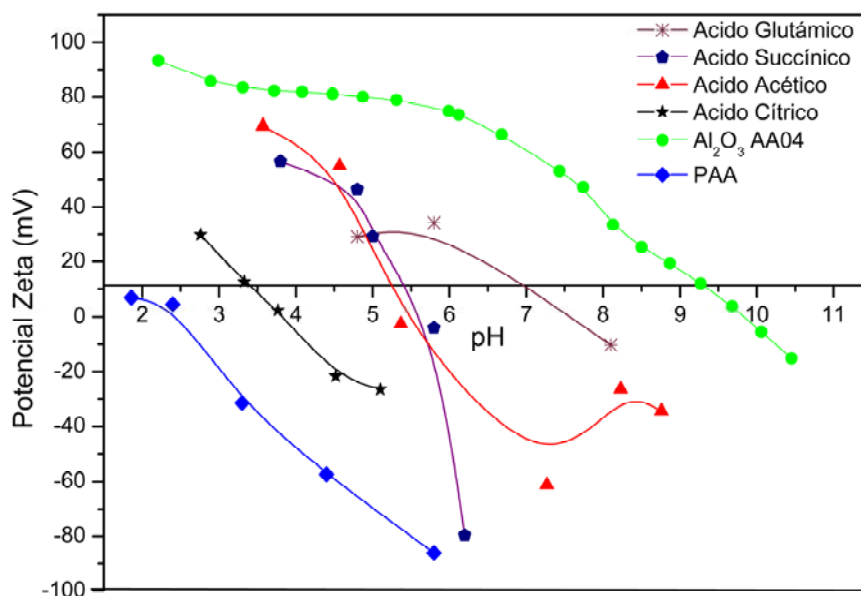


Figura 10. Potencial Zeta frente a pH para las diferentes suspensiones. La línea es una guía para el ojo.

En la Figura 10, se presentan los datos del potencial Zeta medidos. El valor del punto isoeléctrico medido para la alúmina pura está dentro de lo esperado, 9.25 [31]. La adición de los distintos ácidos causa el desplazamiento de los puntos isoeléctricos hacia valores de pH menores. Este hecho es un indicativo del aumento de carga positiva sobre la superficie de la alúmina, el cual como mecanismo de compensación, tiende a la adsorción de aniones [32].

Según se aumenta el pH de las suspensiones, los grupos carboxílicos (COOH) se van disociando (COO⁻) y por tanto aumentando la carga negativa en las moléculas de los ácidos. Como resultado del aumento del pH se observa la disminución del potencial Zeta.

A partir del cálculo de la energía de interacción entre partículas a través de la constante de Hamaker [33, 34] y teniendo en cuenta que las suspensiones son estables para valores de potencial Zeta $20 < \zeta < -20$ mV [35], se hallaron las cantidades de dispersante necesarias para la obtención de suspensiones estables con una carga en sólidos del 50% en peso [36]. Además, se ajustaron los pH de las suspensiones para que todos los grupos carboxílicos estuviesen disociados, excepto en el caso del ácido cítrico [26], Tabla IV.

Tabla IV.

Acido	pH	Al ₂ O ₃ (%)	Acido (%)	Colado 30min(mm)	Colado 120min (mm)
HNO₃	4	50		2.5	5.5
Acido Cítrico		50	0.2	4	2.75
Acido Acético	7	50	0.01	2.5	5.5
PAA	6	50	0.5	4	10
Acido Glutámico	6	50	0.011	6	12
Acido Succínico	6	50	0.1	Coagulación	Coagulación

4.5. PREPARACIÓN DE SUSPENSIONES

Se han con agua destilada y los diferentes dispersantes, 0.5% en peso de Dolapix para las suspensiones de alúmina manométrica y los ácidos mostrados en la Tabla IV para el proceso de colaje en campo magnético. Posteriormente se ajustó el pH de las disoluciones con NH₃. Una vez realizadas las disoluciones se dispersó la alúmina bajo agitación magnética. El contenido en sólidos usado fue de un 60% en peso para las suspensiones de alúmina nanométrica y 50% para el proceso de colaje en campo magnético. Con el objeto de romper los aglomerados, la suspensión se sometió a tres minutos de ultrasonidos de sonda. Finalmente, para homogeneizar la suspensión, se introdujo en un recipiente de polipropileno con bolas de alúmina de alta pureza y 3mm de diámetro. Este recipiente se agitó en un molino de rodillos durante 24 horas a una velocidad tal que se produjese un movimiento en cascada de las bolas de alúmina, es decir que la fuerza gravitatoria sea mayor que la fuerza centrífuga. Transcurrido este tiempo, la suspensión fue desgasificada a una presión de unos 200mbar bajo agitación magnética para eliminar burbujas.

4.6. COLADO DE LA SUSPENSIÓN

Tradicionalmente el colado de suspensiones se realiza sobre moldes de escayola porosos [37-39]. Este proceso conlleva la contaminación del compacto por impurezas de CaO y SiO₂. Estas impurezas de CaO y SiO₂ pueden formar, segundas fases como aluminatos de calcio. Incluso para pequeñas cantidades cuando superan el límite de solubilidad en la alúmina (300 y 30 ppm de CaO y SiO₂ respectivamente) producen un crecimiento anormal de grano [40-42].

Estos problemas motivaron el desarrollo de un colado que evitase este tipo de contaminaciones. Con este fin, se usó un molde de alúmina pura con porosidad controlada[43], conformado en una prensa isostática y posteriormente pre-sinterizado hasta alcanzar una densidad del ~70% (Figura 11). El uso de este tipo de moldes tiene las ventajas de evitar contaminaciones y la posibilidad de realizar el colaje con formas complejas mediante el tallado del molde.

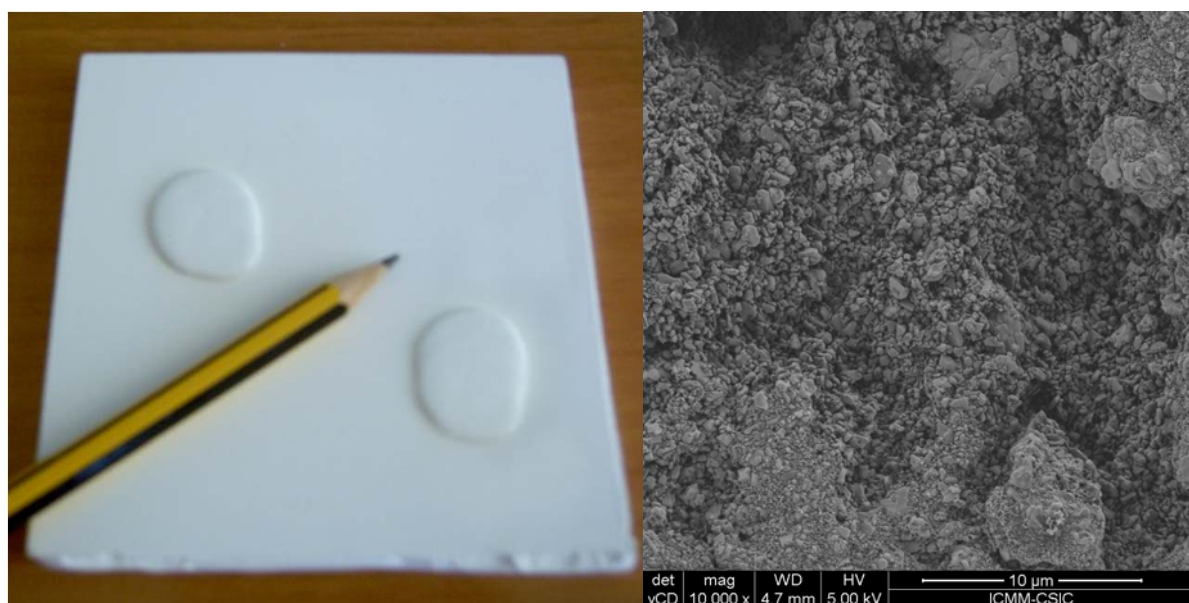


Figura 11. a) Aspecto exterior del molde de alúmina y compactos en verde de alúmina nanométrica obtenidos. b) Imagen SEM de la microestructura del molde de alúmina usado.

4.6.1 . COLADO DE SUSPENSIONES DE ALÚMINA NANOMÉTRICA TM-DAR

El colado de las suspensiones de alúmina nanométrica sobre el molde se realizó mediante la ayuda de una varilla de vidrio para romper burbujas. Una vez conformado el compacto en verde, se seco en estufa primero a 60°C y posteriormente a 120°C. La densidad geométrica de las muestras en verde se estimó alrededor del 62%, consecuencia de un buen empaquetamiento, Figura 12.

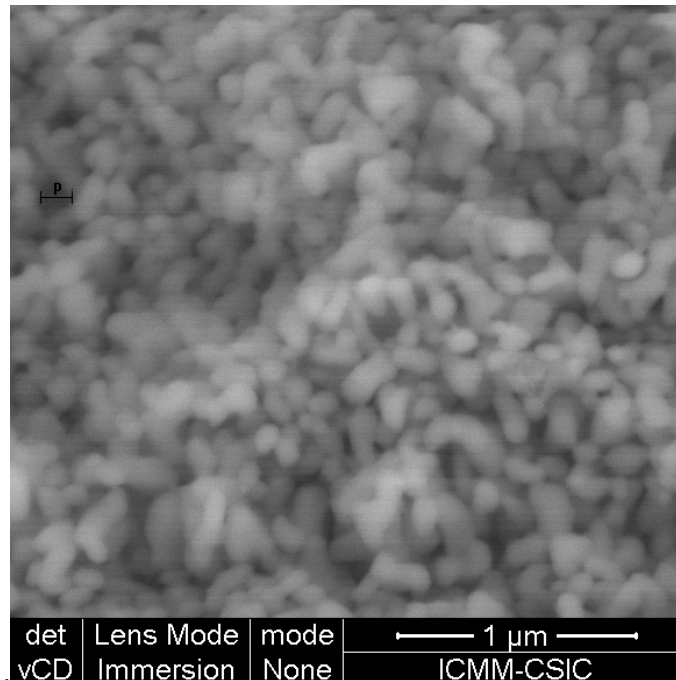


Figura 12. Micrografía SEM del compacto en verde presinterizado durante 50 horas

4.6.2. COLADO DE SUSPENSIONES DE ALÚMINA EN CAMPO MAGNÉTICO

La operación de colado de las suspensiones se llevo a cabo sobre moldes cilíndricos de 2.5cm de diámetro compuestos por la unión de una alúmina porosa obtenida según el apartado anterior, y un molde de yeso para mejorar la capacidad de succión, Figura 13.a. Los moldes se introdujeron dentro de un tubo de cristal para contener la suspensión y este dentro de un tubo de PVC, Figura 13.b.

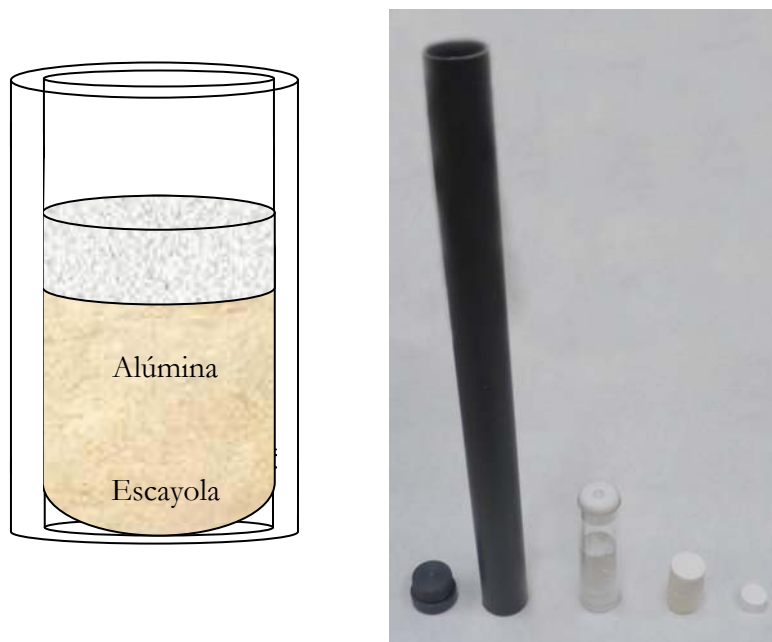


Figura 13. a) Esquema del molde usado durante el colado. b) De izquierda a derecha, tubo de PVC empleado para introducir el molde dentro del campo magnético, tubo de cristal para contener la suspensión, molde empleado y compacto en verde obtenido mediante este procedimiento.

Una de las características que deben de cumplir las suspensiones es tener una velocidad de colado de entre 2 y 5mm/h durante un periodo de dos horas para que haya tiempo suficiente para completar el siguiente proceso:

-Una vez vertida la suspensión sobre el tubo, este es introducido dentro del imán (Figura 14). A continuación se aumenta el campo magnético hasta 8T. El proceso completo de introducción del molde y aumento del campo magnético lleva unos 20min.

-Se previó que el proceso de colado debía durar unas dos horas para asegurar y maximizar el giro de las partículas de alúmina.



Figura 14. VSM usado para realizar el colado

De este modo se estudio la cinética del colado de cada una de las suspensiones. El método elegido fue estimar la altura del verde formado mediante la introducción de una sonda cada cierto tiempo.

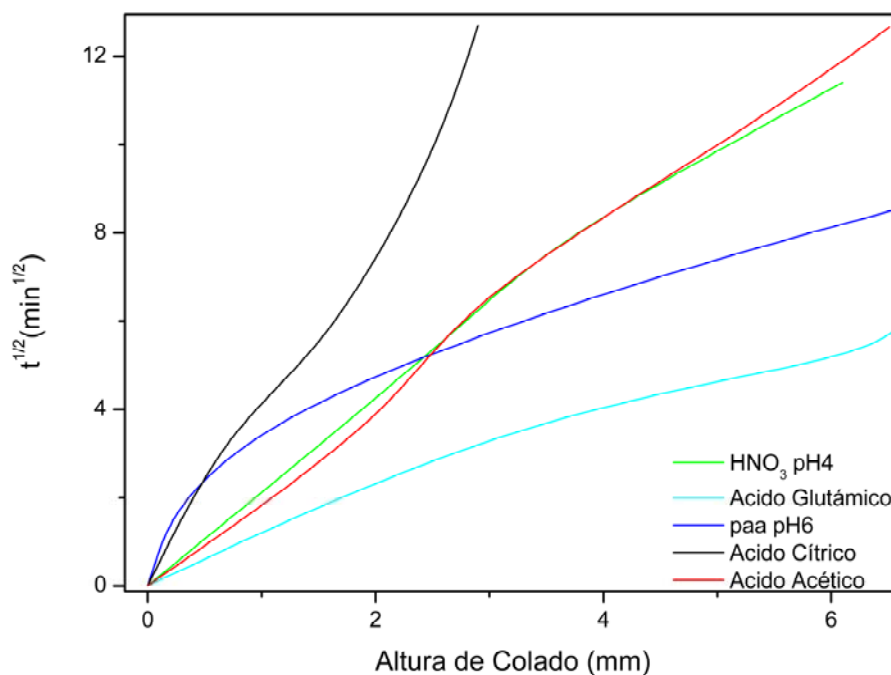


Figura 15. Raíz cuadrada del tiempo de colado frente a la altura de colado para las distintas suspensiones.

Las velocidades para 30 y 120 minutos se estiman a partir de la Figura 15 y se han recogido en la Tabla I. De estos datos se deduce que la suspensión de ácido glutámico no es adecuada debido a la alta velocidad con la que se deposita. Las suspensiones en orden decreciente según su velocidad de colado son: PAA, HNO₃ con pH 4, ácido acético y ácido

cítrico. Estas fueron las cuatro suspensiones escogidas para ser introducidas dentro del campo magnético. La comparación entre las suspensiones de ácido nítrico y de ácido acético es interesante ya que tienen una velocidad de colado muy similar, por tanto es posible estudiar posibles efectos de adsorción específica, autoensamblado etc. En resumen, se introdujeron en el imán suspensiones de alúmina con:

- Ácido nítrico.
- Ácido acético, ácido carboxílico parcialmente disociado.
- Ácido cítrico, ácido tri-carboxílico sin disociar totalmente.
- Ácido poliacrílico, PAA, ácido poli-carboxílico totalmente disociado.

4.7. PROCESO DE CALCINACIÓN Y SINTERIZACIÓN PARA ALÚMINAS TRANSPARENTES

4.7.1. CALCINACIÓN

Este proceso es muy importante en el caso de cerámicas para aplicaciones ópticas, ya que cualquier residuo de orgánico puede convertirse en carbón cuando se somete a un proceso térmico en atmósfera pobre en oxígeno. Estos restos son muy perjudiciales para las propiedades ópticas[44] (Figura 16).

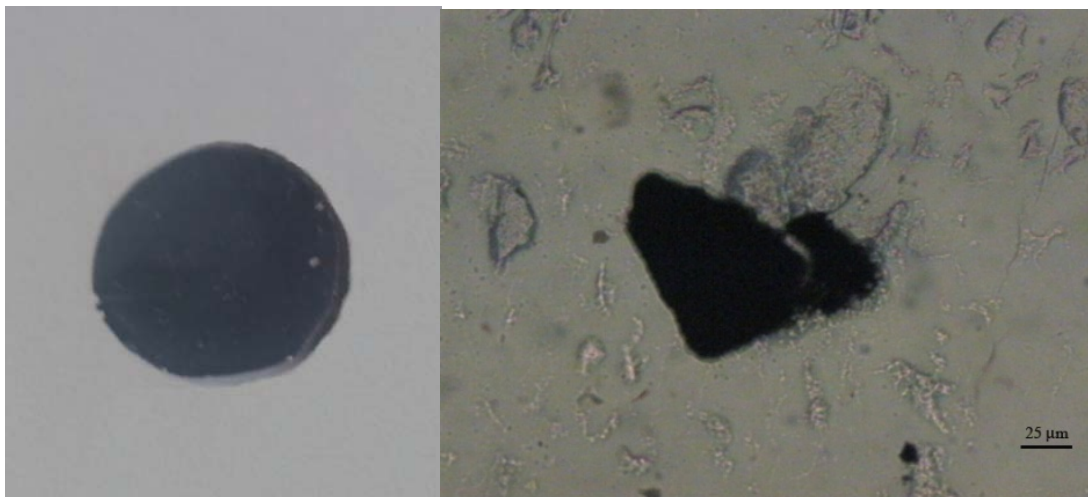


Figura 16. A la izquierda imagen de una muestra de alúmina sinterizada en atmósfera pobre en oxígeno, a la derecha restos de carbón dentro de una alúmina transparente, producida por una calcinación deficiente.

Evitar este problema requiere de un estudio termogravimétrico de los diferentes polvos de alúmina con el fin de determinar la temperatura de calcinación más apropiada.

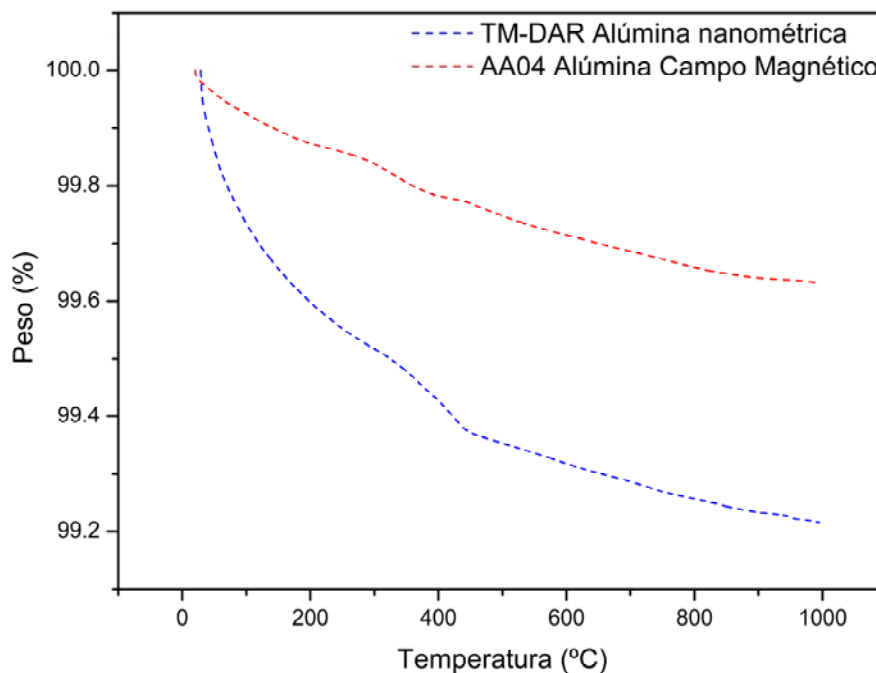


Figura 17. Análisis termogravimétrico de las diferentes alúminas

En la Figura 17, se puede observar una pérdida de masa acusada hasta una temperatura de unos 800°C para ambas alúminas, siendo mayor para el caso de la alúmina nanométrica, esto es debido a la mayor cantidad de orgánico que necesita esta alúmina para no aglomerarse. La pérdida de masa continúa en menor medida hasta los 1000°C, debido a una rampa de calentamiento demasiado rápida 10°C/min. A partir estos datos y los de la bibliografía se decidió escoger como temperatura de calcinación 800°C.

Además se decidió utilizar la temperatura de 800°C como primera temperatura para la realización de un sinterizado en dos etapas. Este tratamiento consiste en realizar primeramente un presinterizado a estas temperaturas en aire durante 50 horas y seguidamente alcanzar la temperatura de sinterizado. Al realizar este presinterizado se eliminan los granos más pequeños que inducen a densificaciones locales[45], obteniéndose así una microestructura más homogénea, y consiguiendo en la posterior sinterización un tamaño de grano más pequeño. También se evita que los granos más pequeños densifiquen rápidamente, hecho que causa tamaños irregulares de poro que tienden a quedar atrapados dentro de los granos[46]. Por otro lado, el presinterizado retrasa el estrangulamiento del canal del poro hasta una etapa posterior a la sinterización, llevando a una disminución de la porosidad residual.

4.7.2. SINTERIZACIÓN

4.7.2.1. Alúmina nanométrica TM-DAR

Para establecer una ventana de sinterización se realizaron dilatometrías (sinterización dinámica) del material con una velocidad de calentamiento de 5°C/min, en dos atmosferas: aire y vacío. A partir de la Figura 18, se puede ver que tanto en atmósfera de aire como en atmósfera de vacío, el compacto de alúmina se empieza a contraer a partir de 950 °C, completando la sinterización aproximadamente a 1450°C y 1500°C para aire y vacío respectivamente. Aparentemente la contracción lineal ($\Delta L/L_0$) es mayor en el caso del vacío que en el caso del aire a partir de 1400°C. La velocidad máxima de contracción, $d(\Delta L/L_0)/dt$, aparece a 1300°C en aire, y a 1330°C en vacío.

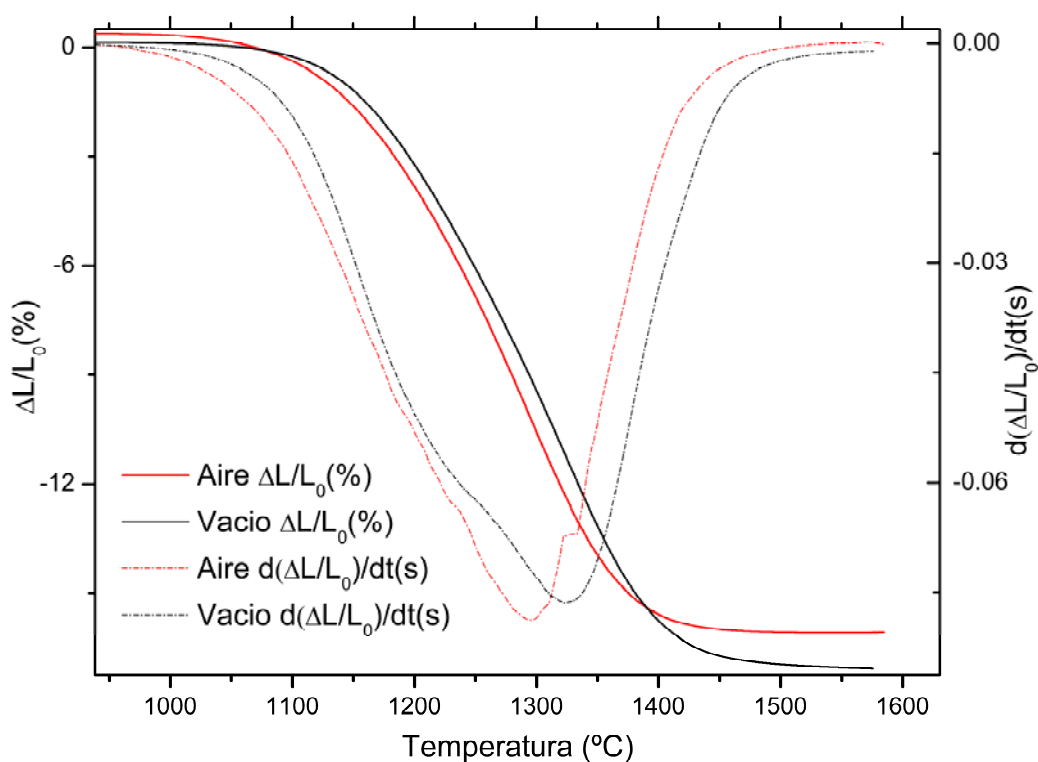


Figura 18. Dilatometrías en aire y en vacío.

4.7.2.2. Alúmina colada en campo magnético

Una vez conformado el compacto en verde es necesario estudiar la sinterización de las muestras para establecer una ventana de sinterización y para obtener una densidad del

95%, dado que se pretende aplicar un tratamiento HIP posteriormente. Con este objeto se realizaron dilatométrías de los diferentes compactos en verde en atmósfera de vacío. En la Figura 19, se representan los resultados más relevantes de las dilatométrías, que son los correspondientes a las muestras de ácido nítrico a pH4 y ácido cítrico coladas en campo magnético. Para comparar se representó la dilatométría de ácido nítrico a pH4 sin campo magnético. En comparación con la dilatométría de la alúmina nanométrica (TM-DAR) se puede observar el efecto del tamaño de partícula, a menor tamaño de partícula menor temperatura de sinterización. Se puede observar que la sinterización para la muestra de ácido nítrico colada en campo magnético, se completa a partir de 1550°C mientras que el resto necesita temperaturas mayores, concretamente de 1600°C. El máximo de la velocidad de contracción, $d(\Delta L/L_0)/dt$, se da a menor temperatura en el caso de las muestras coladas en el campo magnético, para el caso de el ácido nítrico esta magnitud baja de 1490°C a 1394°C por la aplicación de un campo magnético de 8T, mientras que para el caso del ácido cítrico el valor cambia de 1460°C a 1420 °C. Esto representa una diferencia de casi 100°C para la muestra de ácido nítrico con y sin campo magnético.

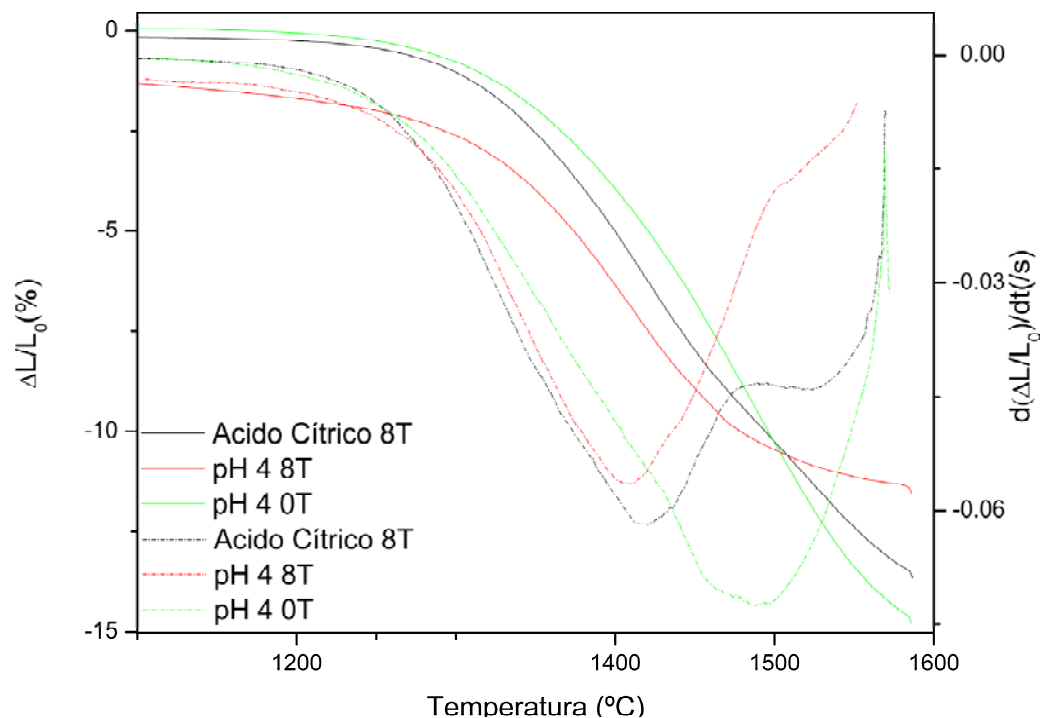


Figura 19. Dilatométrías para diferentes dispersantes.

A partir de los datos de las dilatometrías, se decidió sinterizar en vacío las muestras a diferentes temperaturas para estudiar la microestructura y orientación de los diferentes compactos en verde. Las temperaturas escogidas de sinterización fue 1500°C durante dos horas.

4.7.3. SINTERIZADO DE LAS MUESTRAS

El esquema seguido para sinterizar los compactos en verde a diferentes temperaturas, tanto en aire como en vacío, se indica en la Figura 20.

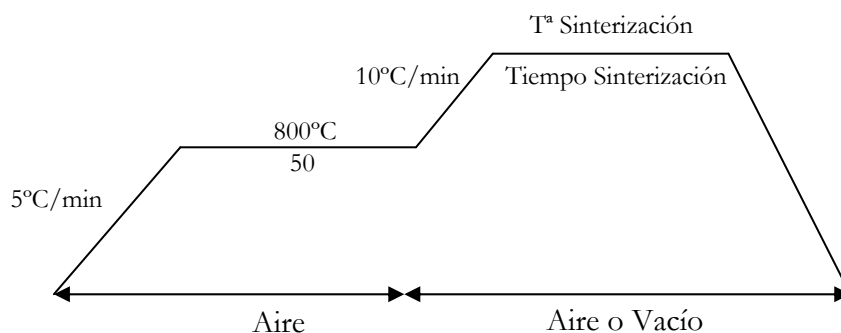


Figura 20. Esquema del ciclo de sinterización seguido.

La sinterización en vacío se realizó en un horno con tubo de alúmina de alta pureza 99.7%, sobre el que se han adaptado dos bocas de acero refrigeradas, Figura 21. A través de estas bocas fue posible realizar la conexión de una bomba mecánica y una turbobomba de vacío. Mediante este sistema es posible mantener un vacío de 10^{-6} mbar hasta una temperatura de 1600°C.

El ciclo de sinterizado consistió en subir la temperatura en aire hasta 800°C a 5°C/min, en este punto se realizó la etapa la presinterización en aire durante 50 horas, antes de continuar el ciclo hasta la temperatura de sinterización se hizo el vacío, en los casos que fue necesario, y una vez alcanzado el vacío de 10^{-6} mb se subió la temperatura a 10°C/min hasta la temperatura de sinterización.



Figura 20. Horno usado para el sinterizado de las muestras.

4.7.4. TRATAMIENTO POST-SINTERIZADO

Alcanzar altas densidades (99.5%) mediante técnicas de sinterización sin presión, es muy complicado[47, 48], especialmente mediante un sinterizado convencional. Por ello se decidió realizar un tratamiento post-HIP (prensado isostático en caliente) sobre muestras sinterizadas. Este tratamiento consiste en introducir argón a una presión isostática de 1000 bar a una temperatura un $\sim 20\%$ menor que la temperatura de sinterizado durante una hora. El proceso HIP es muy eficaz para eliminar porosidad sin crecimiento de grano [49], para muestras con porosidad cerrada. Según la literatura el punto de densidad a partir del cual la alúmina empieza a tener porosidad cerrada es $\sim 95\%$ [50].

4.8. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

4.8.1. ALUMINA NANOMÉTRICA TM-DAR

4.8.1.1. Influencia de la atmósfera y temperatura en muestras sinterizadas durante 2 horas

Con el fin de conocer la distribución de tamaños de los granos de alúmina de todas las muestras se realizó un estudio sobre fotografías representativas de SEM y de AFM. El estudio del tamaño medio de los granos de sección quasiesférica se llevo a cabo mediante el

método de intersección lineal en muestras pulidas y atacadas térmicamente a una temperatura un 15% menor de la temperatura de sinterización, durante una hora.

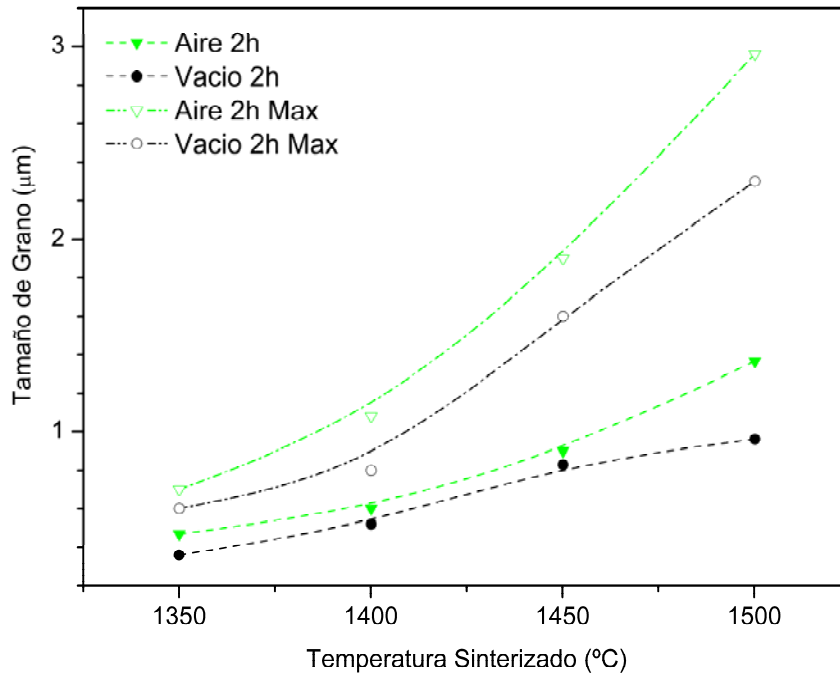


Figura 21. Tamaño de grano medio y máximo en función de la temperatura de sinterización para muestras sinterizadas durante 2 horas en aire y en vacío. La línea es una guía para el ojo.

En la Figura 21, se ha representado el tamaño de grano en función de la temperatura de sinterización, se puede observar cómo tanto el tamaño de grano medio como el tamaño de grano máximo, aumentan con la temperatura de sinterización. Lo más remarcable de estos resultados es el efecto de la atmósfera, ya que la sinterización en vacío tiende a inhibir el crecimiento de grano.

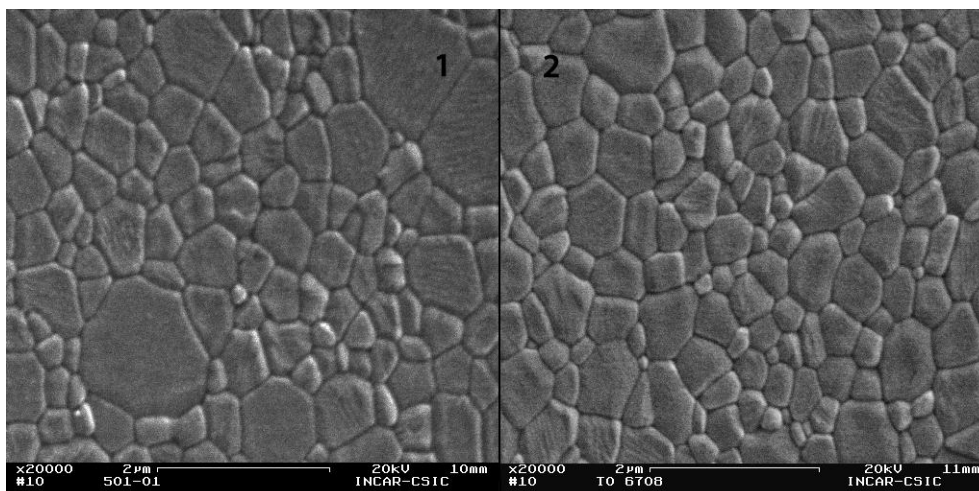


Figura 22. Micrografías SEM de muestras sinterizadas a 1400° C durante 2 horas en aire (1) y en vacío (2)

Para un tiempo de sinterización de dos horas la densidad alcanzada es siempre mayor en atmósfera de aire (Figura 23) en total acuerdo con lo observado en la curva de sinterización dinámica de la Figura 18. En vacío los valores de densidad relativa empiezan a ser >99% para temperaturas mayores de 1400°C.

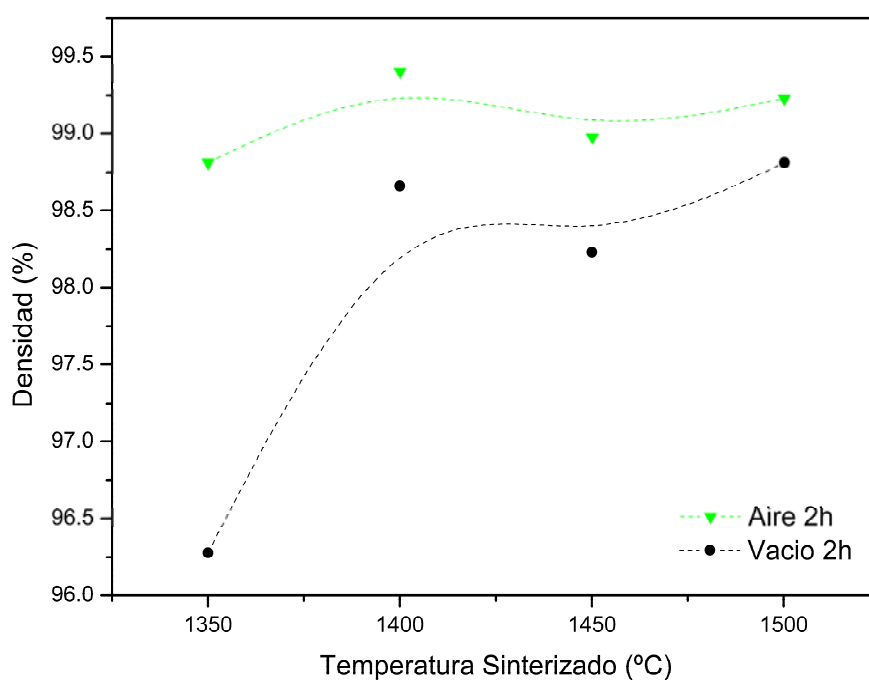


Figura 23. Densidad en función de la temperatura para muestras sinterizadas 2 horas en aire y en vacío. Las líneas son una guía para el ojo.

4.8.1.2. Influencia de la atmósfera y la temperatura en muestras sinterizadas durante 50 horas

Dado que la atmósfera modifica la velocidad de crecimiento, se decidió estudiar la influencia de tiempos largos de sinterización en la microestructura final. Se realizaron sinterizados a diferentes tiempos y se vio que los tiempos de 50 horas eran suficientes para completar la sinterización a cualquier temperatura

Se sinterizaron compactos en verde a diferentes temperaturas 1350, 1400, 1450 y 1500°C durante 50 horas y se compararon con los sinterizados durante 2 horas.

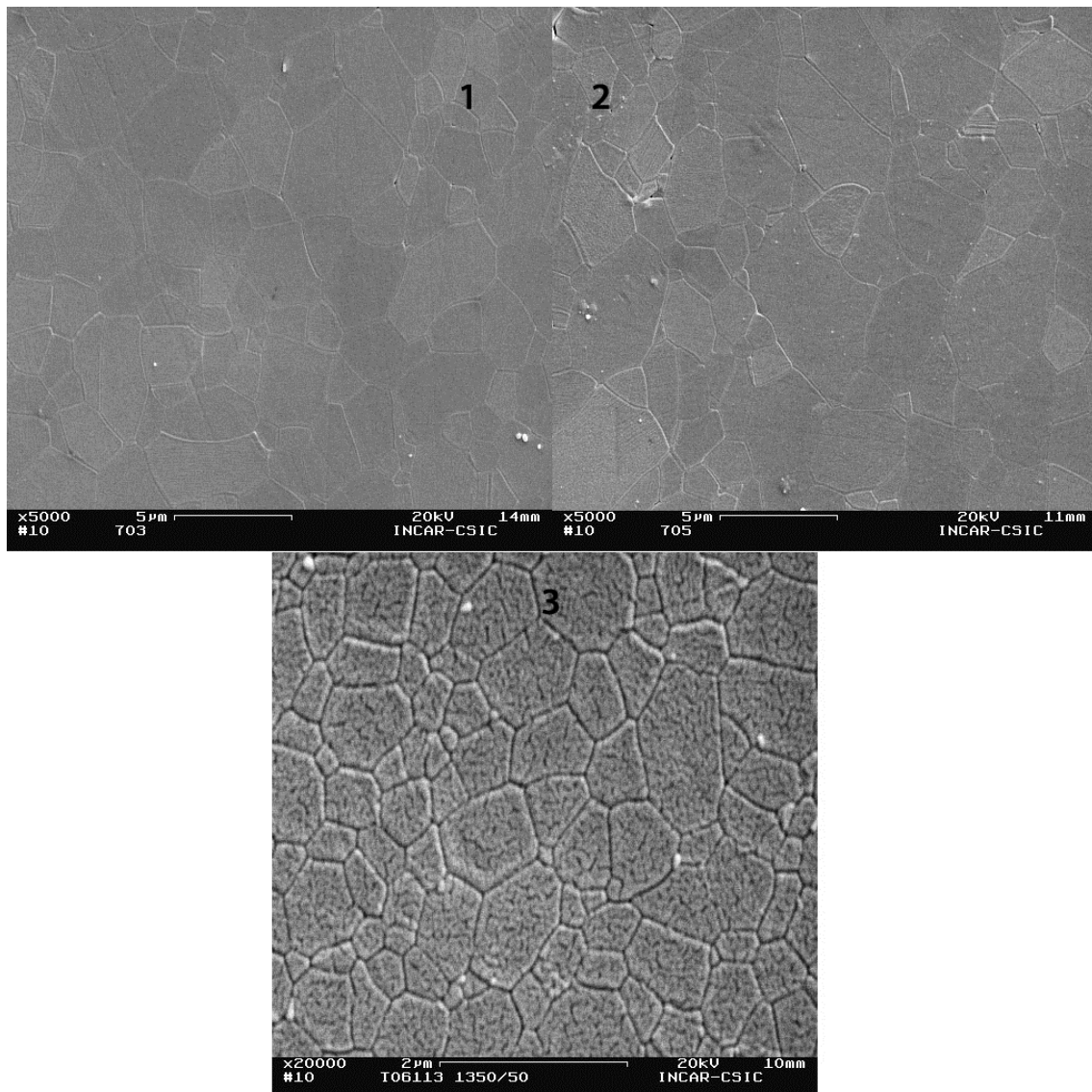


Figura 24. Micrografías SEM de muestras sinterizadas a 1500° C durante 50 horas en vacío (1) y en aire (2), y sinterizadas a 1350° C durante 50 horas en vacío (3).

A partir del análisis de la microestructura, se puede confirmar que tanto el tamaño de grano medio como el tamaño de grano máximo de las muestras sinterizadas en vacío es menor para las muestras sinterizadas en aire (Figura 25). Es importante remarcar que el tamaño de grano medio para las muestras sinterizadas a 1350°C en vacío durante 50 horas permanece por debajo de la micra (Figura 24.3). En las muestras sinterizadas durante 50 horas se puede observar que la mayoría de los granos tiene seis lados y bordes de grano rectos. Este hecho se ha relacionado con la estabilidad del potencial químico frente a procesos de crecimiento de grano. Asumiendo energías isotropas los de borde de grano rectos tienden a ser estables y no moverse [51, 52].

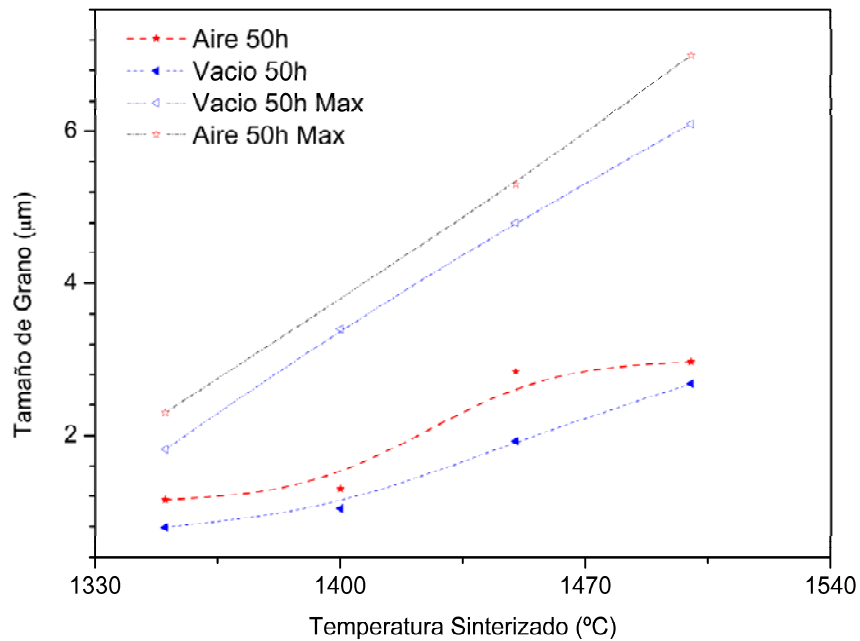


Figura 25. Tamaño de grano medio y máximo en función de la temperatura de sinterización para muestras sinterizadas durante 50 horas en aire y en vacío. Las líneas son una guía para el ojo.

A diferencia de las muestras sinterizadas durante dos horas para tiempos de sinterizado de 50 horas se alcanzan densidades $>99\%$ tanto para las muestras sinterizadas en aire como en vacío (Figura 26). La densidad relativa de las muestras sinterizadas en vacío es un poco mayor que las correspondientes a las sinterizadas en aire (Figura 26).

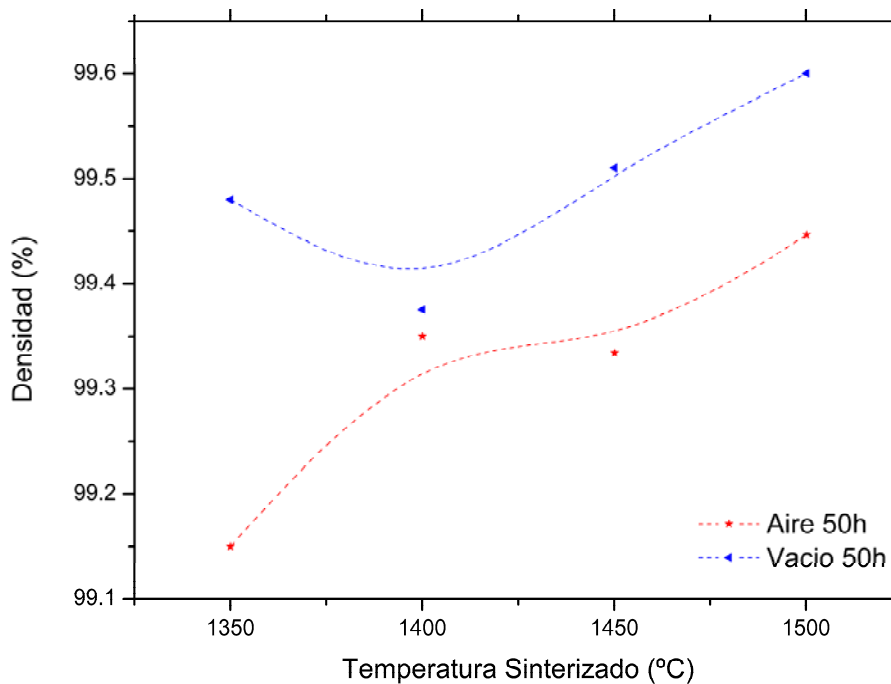


Figura 26. Densidad frente a temperatura de sinterización para muestras sinterizadas durante 50 horas en aire y en vacío. Las líneas son una guía para el ojo.

4.8.1.3. Mecanismos de crecimiento de grano: influencia de la atmósfera

Con el objeto de estudiar el efecto de la atmósfera sobre los bordes de grano, se han realizado imágenes TEM de los bordes de grano de alúmina sinterizada en aire y en vacío durante 50 horas (Figura 27).

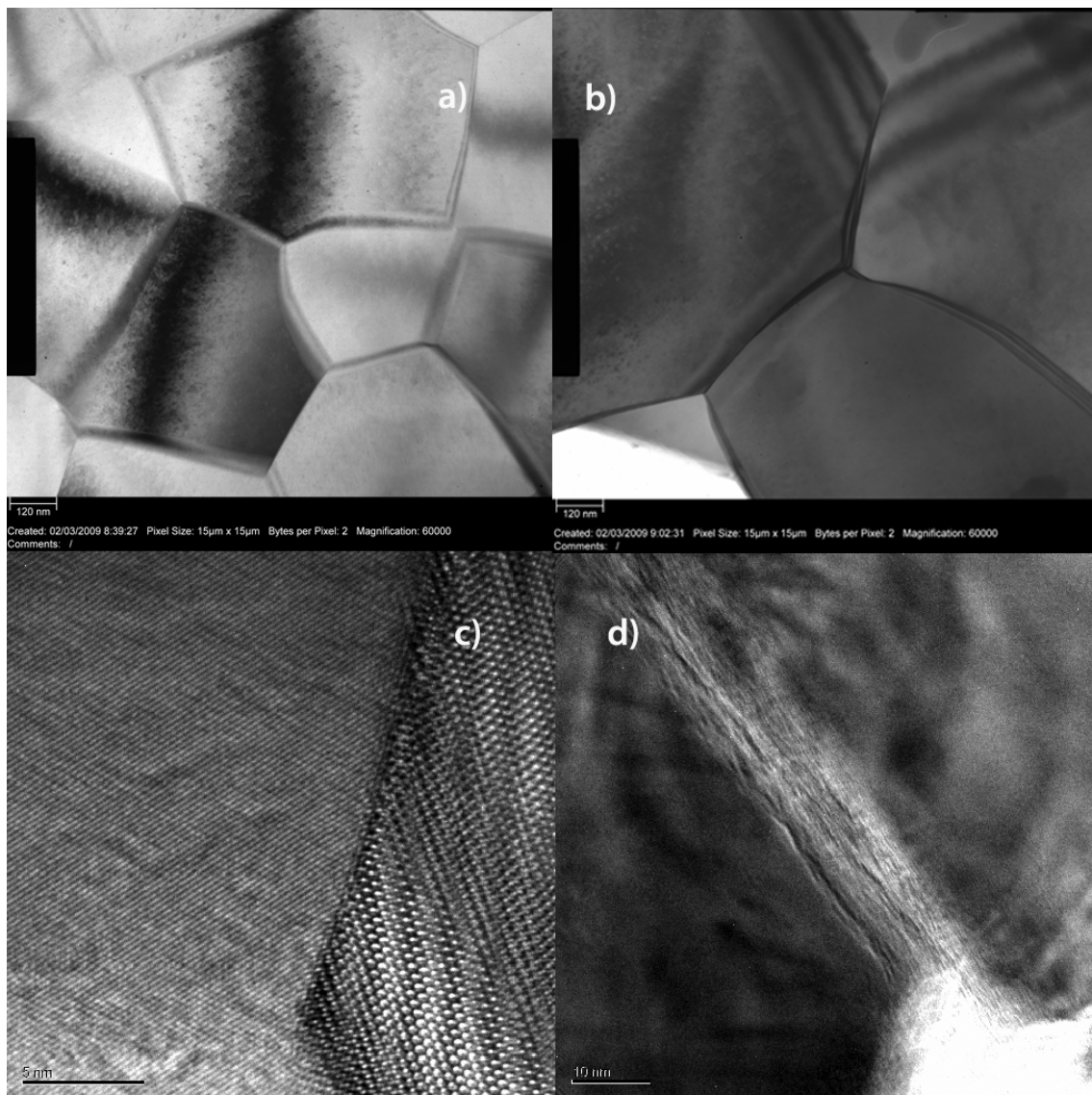


Figure 27. Micrografías TEM de muestras sinterizadas a 1350° C durante 50 horas en vacío (a) y en aire (b). Micrografías TEM de alta resolución de muestras sinterizadas a 1350° C durante 50 horas en vacío (c) y en aire (d)

En estas micrografías (Figura 27), se puede observar que las interfases de la muestra sinterizada en vacío están limpias y existe correspondencia entre planos, Figura 27.c.. En las muestras sinterizadas en aire se pueden observar la existencia de algunos bordes de grano amorfizados (Figura 27.d). Además los puntos triples de las muestras sinterizadas en aire presentan una forma más redondeada (Figura 27.a.b), por lo que estos granos serán menos estables.

4.8.1.4. Estudio de mecanismos de crecimiento de Grano

En el apartado anterior, se estudió cómo los diferentes parámetros de la sinterización (influencia de la atmósfera en aire o vacío, la temperatura y el tiempo) afectan a la microestructura final de la muestra sinterizada. Para entender mejor el proceso de sinterización, es necesario conocer el mecanismo que controla el crecimiento de grano tanto en vacío como en aire. Para ello se calculó el tamaño de grano de muestras sinterizadas a 1350°C durante diferentes tiempos, 0, 30, 60 y 120 min, en aire y en vacío (Figura 28).

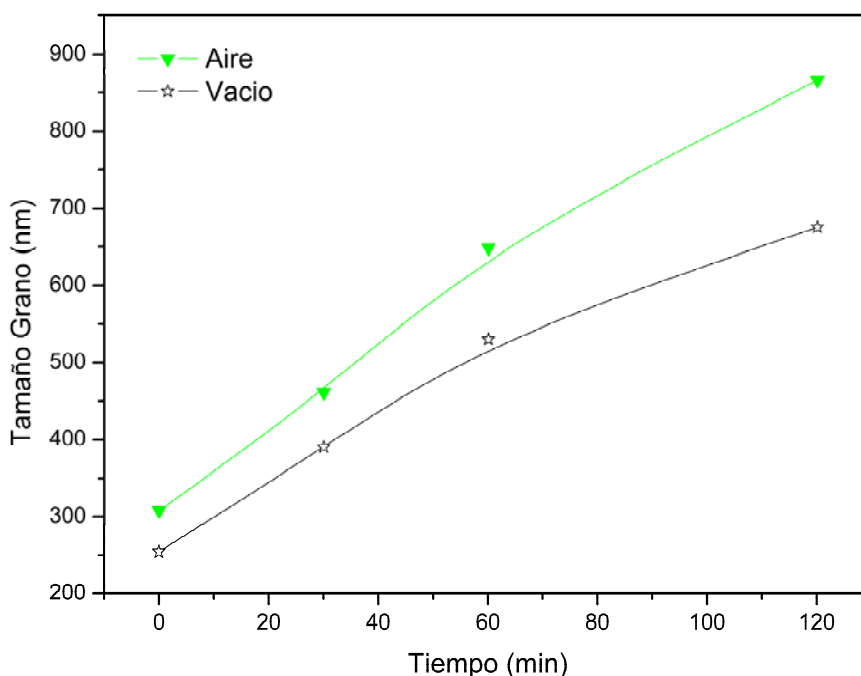


Figura 28. Tamaño de grano en función del tiempo de sinterización para muestras sinterizadas a 1350°C en aire y en vacío. La línea es una guía para el ojo.

Mecanismo	Exponente m
Sistema puro	2
Sistema con segundas fases	
<i>Coalescencia de la segunda fase por difusión de la red</i>	3
<i>Coalescencia de la segunda fase por difusión de borde grano</i>	4
<i>Solución de la segunda fase</i>	1
<i>Difusión continua a través de la segunda fase</i>	3
Sistema dopado	
<i>Baja solubilidad</i>	3
<i>Alta solubilidad</i>	2

La identificación del mecanismo que controla el crecimiento de grano [53], se realiza mediante la expresión:

$$G^m = Kt + G_0^m \quad (9)$$

Donde G es el tamaño de grano a un tiempo t , G_0 es el tamaño de grano inicial, $t=0$, m el exponente característico del mecanismo de crecimiento de grano y K es:

$$RTK = K_0 e^{\frac{Q_{gg}}{RT}} \quad (10)$$

En la que R es la constante universal de los gases, T es la temperatura absoluta, K_0 es una constante y Q_{gg} es la energía de activación del mecanismo que controla el crecimiento de grano.

La identificación del mecanismos que controla el crecimiento de grano se realiza a través del valor del coeficiente exponencial m . Si el valor de m es igual a 2, el mecanismo que controla el crecimiento de grano durante la sinterización corresponde a una difusión por borde de grano, este mecanismo favorece la densificación del material. Si el coeficiente exponencial m , es igual a 3, el mecanismo que controla el crecimiento de grano durante la sinterización corresponde a una difusión volumétrica, mecanismo que favorece el crecimiento de grano.

Con el fin de determinar m , se realizaron ajustes lineales tanto para aire como para vacío con $m=2$ y $m=3$. Se obtuvo como resultado más satisfactorio un mecanismo de difusión por borde de grano tanto para aire como para vacío con unos coeficientes de ajuste $R=0.991$ y $R=0.992$ respectivamente (Figura 29.a). Para el caso de un mecanismo por difusión volumétrica, $m=3$, los coeficientes obtenidos son $R=0.96$ y $R=0.98$ para el aire y vacío respectivamente, es decir este mecanismo es menos probable (Figura 29.b).

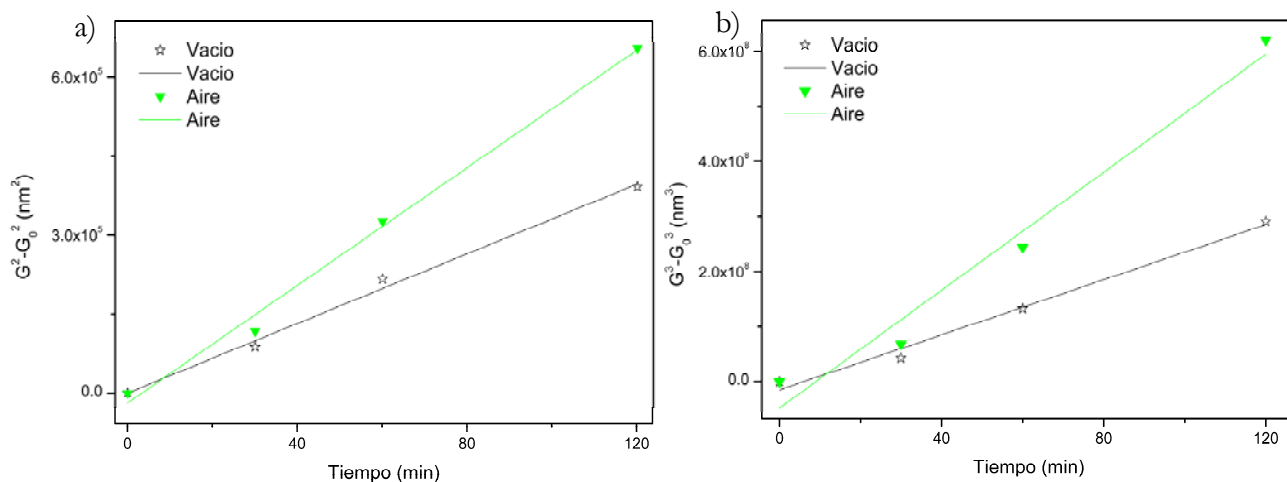


Figura 29. Ajustes lineales para a) mecanismo de difusión por borde de grano y b) mecanismo de difusión volumétrica.

A partir de la forma logarítmica de la ecuación (10), es posible calcular, para una difusión por borde de grano ($m=2$) y un tiempo de 120 min, los diferentes valores de la energía aparente de activación, Q_{gg} , en aire y en vacío, Figura 30. La energía de activación es mayor en el caso del vacío que en el de aire $Q_{gg \text{ aire}} < Q_{gg \text{ vacío}}$.

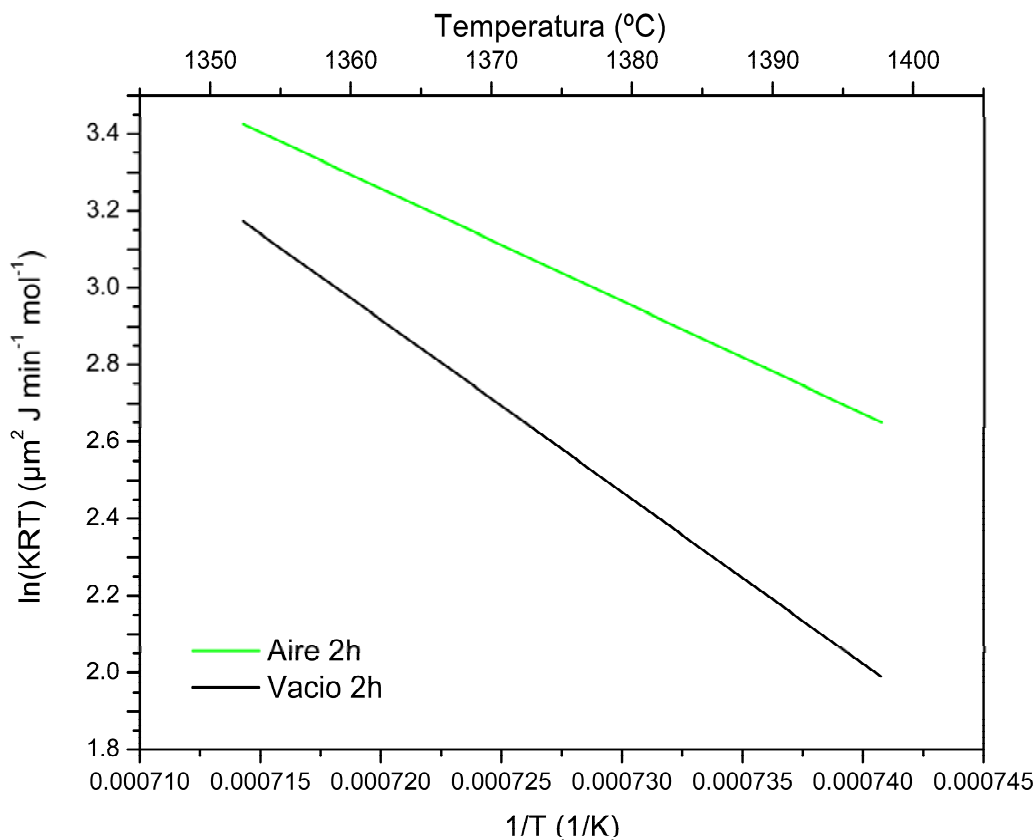


Figura 30. Ajustes lineales para energías de activación en aire y en vacío.

El mayor crecimiento de grano en aire que en vacío no es el resultado esperado por las predicciones teóricas[54]. Este incremento es sorprendente ya que normalmente las impurezas actúan como soluto o precipitado en las fronteras de grano, produciendo un efecto “pinning”, es decir, reduciendo la movilidad de la frontera de grano.

Para el caso de la sinterización en aire, hay dos fuentes de impurezas:

- Impurezas como Si, Ca, K Mg etc. volatilizadas desde el tubo del horno durante la sinterización y contaminando la muestra.
- Vapor de agua presente en la atmosfera.

Estas fuentes de impurezas son totalmente eliminadas en el caso de las muestras sinterizadas en alto vacío ($<10^{-9}$ atm) [55]. De hecho las micrografías de TEM, Figura 27, muestran un borde de grano limpio para el caso de la sinterización en vacío y un borde de grano amorfo en el caso de muestras sinterizadas en aire. Este borde de grano amorfo se ha observado previamente por diferentes autores[56].

Hay diferentes maneras de explicar el menor tamaño de grano medio de las muestras sinterizadas en vacío respecto a las sinterizadas en aire:

-En atmosferas con P_{O_2} muy bajos, la difusión de oxígeno a través del borde está muy limitado y por tanto la movilidad de los átomos de oxígeno en la red cristalina. De acuerdo a Bennison et al [57], el movimiento intrínseco de un borde de grano en un sistema puro, como es el presente caso, se determina por la transferencia de materia desde el grano que se contrae hacia el grano que se expande. El coeficiente de difusión se reduce a muy bajas concentraciones de oxígeno y por tanto la movilidad del borde de grano se reduce.

- El incremento de la difusión por vapor de agua se puede producir por transporte en fase vapor o cambios en las energías superficiales o por el incremento de la concentración de defectos[58]. Ready et al.[59] demostraron que el transporte en fase vapor no se reduce hasta concentraciones de oxígeno por debajo de 10^{-16} atm a $1100^{\circ}C$, por tanto en el presente caso el transporte por fase vapor no se verá afectado. Por otra parte, se puede producir un cambio en la concentración de defectos debido a moléculas de agua adsorbidas en la superficie de la alúmina[60]. Estas moléculas formarán grupos hidroxilos OH^- sobre la superficie de la alúmina, formando cargas positivas locales que tienen que ser

compensadas por defectos de carga negativos. Así se crearan vacantes de aluminio que aumentarán la difusión de átomos de aluminio[61].

Respecto a la porosidad se puede observar en las curvas dilatométricas de la Figura 18, una mayor contracción final ($\Delta L/L_0$), en vacío que en aire. Por otra parte la tasa de contracción lineal ($d(\Delta L/L_0)/dt$) presenta un máximo a temperaturas más bajas en aire que en vacío. Así, para tiempos de sinterización más bajos, 2 horas, la densidad obtenida en vacío es más baja, sin embargo a largos periodos, 50 horas, la densidad medida es mayor en vacío. Este hecho puede ser explicado teniéndose en cuenta que como consecuencia del mayor tamaño de grano en las muestras sinterizadas en aire y que la reducción de la presión parcial de oxígeno en vacío aumenta la movilidad de los poros respecto a la movilidad de los granos [62], permitiendo la migración de los poros a lo largo del borde de grano, esto lleva a la mayor presencia de poros intragranulares en la muestra sinterizada en aire que en la sinterizada en vacío en largos periodos de tiempo.

Debido a que la sinterización en vacío requiere largos tiempos para eliminar la porosidad, es fácil determinar las condiciones óptimas de tiempo y temperatura para conseguir una densidad teórica cercana al 100%, manteniendo una distribución de grano homogénea y de un tamaño menor a 1 micra. Así, los mejores resultados obtenidos fueron los sinterizados durante 50 horas a una temperatura ,1350°C, cercana al máximo de la velocidad de contracción, 1330°C.

4.8.1.5. Influencia del tratamiento HIP

A partir de la condición de porosidad cerrada, 95% de densidad teórica, y de los datos microestructurales, se estableció como punto de partida para estudiar la influencia de este tratamiento sobre la microestructura, la muestra sinterizada en vacío a 1350°C durante dos horas (~96%, Figura 21). Para completar el estudio se realizó el tratamiento sobre muestras sinterizadas en vacío a 1400, 1450 y 1500 °C durante dos horas y a 1350°C durante 50 horas en vacío.

En la Figura 31 se puede observar como el tratamiento post-HIP induce un ligero crecimiento de grano, alrededor del 20% para las muestras sinterizadas durante dos horas y

del 10% respecto a la muestra sinterizada durante 50 horas. Esto podría ser debido, a que las muestras sinterizadas durante 50 horas son más estables, como se vio en el estudio de la microestructura, (sus formas de granos son hexagonales y los ángulos más rectos).

Las medidas de densidad no se presentan, ya que al estar todas ellas por encima del 99.5% son imposibles de medir mediante el método de Arquímedes. Como se puede observar en la Figura 22 y 24 la muestras sinterizadas a 1350°C durante 50 horas y las sinterizadas por encima de 1400°C durante 2 horas presentan unos tamaños de grano por encima de la micra, suficientemente grande como para que se empiece a formar porosidad intragranular, imposible de eliminar mediante HIP. Por tanto, las muestras sinterizadas en vacío durante dos horas a 1350 y 1400°C deben de tener la mejor relación tamaño de grano/densidad.

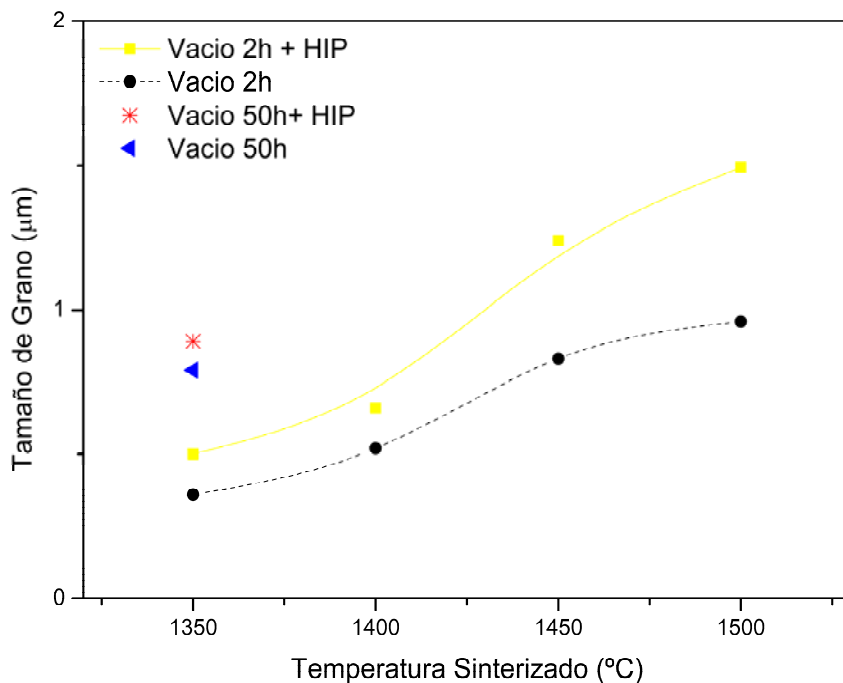


Figura 31. Tamaño de grano medio en función de la temperatura de sinterización para muestras sinterizadas en vacío y muestras sinterizadas en vacío con tratamiento HIP. Las líneas son una guía para el ojo.

4.8.1.6. Orientaciones de las muestras

Con el fin de calcular posibles orientaciones en las muestras, se realizaron medidas de RX y se ajustaron con el método de Rietveld [63].

En este ajuste se introdujo un coeficiente de corrección para el plano (001) denominado parámetro de textura. Este coeficiente vale 1 en muestras sin textura y cuanto mayor sea la componente de textura de la muestra más se alejara de este valor.

Se observa que a medida que aumenta el tamaño de grano aumenta el parámetro de textura, Figura 32. Las diferencias de textura entre las muestras son muy pequeñas, no se obtienen diferencias grandes hasta que no se alcanzan tamaños de granos grandes, como la muestra sinterizada a 1600°C durante 50 horas, que muestra el mayor tamaño de grano, 30 μm , y un parámetro de textura de 0.76. Las muestras con tratamiento HIP tienen mayor orientación que las muestras sin tratamiento, esto podría ser debido a que durante el colado de estas muestras se haya generado cierta orientación en el compacto en verde.

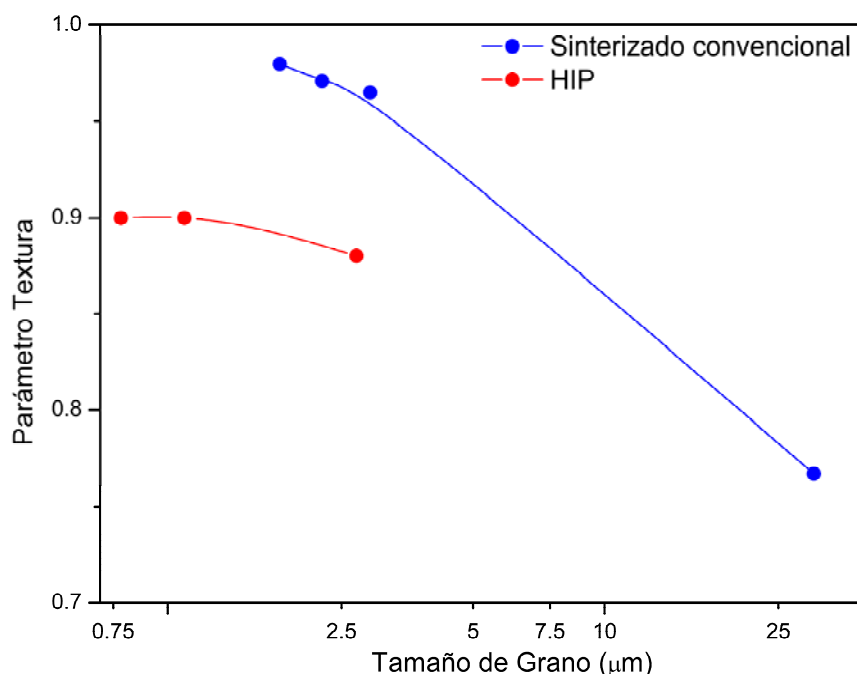


Figura 32. Parámetro de textura frente a tamaño de grano. las líneas son una guía para el ojo.

4.8.2. ALUMINA ORIENTADA EN CAMPO MAGNÉTICO

4.8.2.1. Influencia del dispersante en la orientación

El estudio de las orientaciones se realizó mediante medidas de difracción de rayos X. El grado de orientación f , se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$f = \frac{I_{006}}{I_{110} + I_{006}} \quad (11)$$

Donde I_{006} y I_{110} son las intensidades de difracción en los planos (006) y (110) sobre la superficie perpendicular a la dirección del colado y del campo magnético. Las medidas del grado de orientación con la temperatura se pueden observar en la Figura 33.

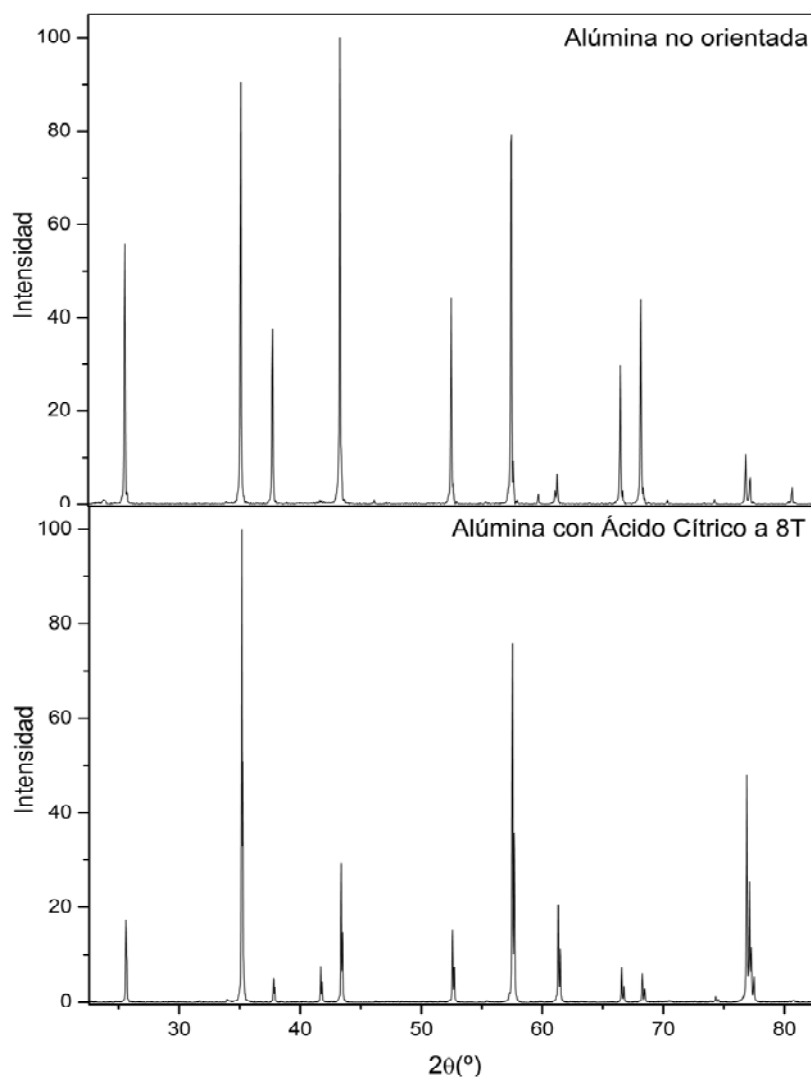


Figura 33. Difractograma para una alúmina sin orientar y para la muestra de ácido cítrico sinterizada a 1500°C durante 2 horas.

Como ya se apreció en las dilatometrías, son las suspensiones con ácido cítrico y ácido nítrico las que presentan un mayor grado de orientación. Siendo para bajas temperaturas la muestra de ácido nítrico la más orientada. En contraposición, la muestra de ácido acético presenta muy baja orientación y no se observa ninguna orientación en la muestra de PAA,

Según aumenta la temperatura se empieza a observar como la muestras de ácido nítrico y cítrico van aumentando sus orientaciones (Figura 33, 34). A temperaturas en las que el grado de sinterización empieza a ser alto ($\sim 1500^{\circ}\text{C}$), Figura 19, el grado de orientación de la muestra de ácido cítrico aumenta. También el grado de orientación de la muestra de ácido nítrico aumenta pero no hasta estas cotas.

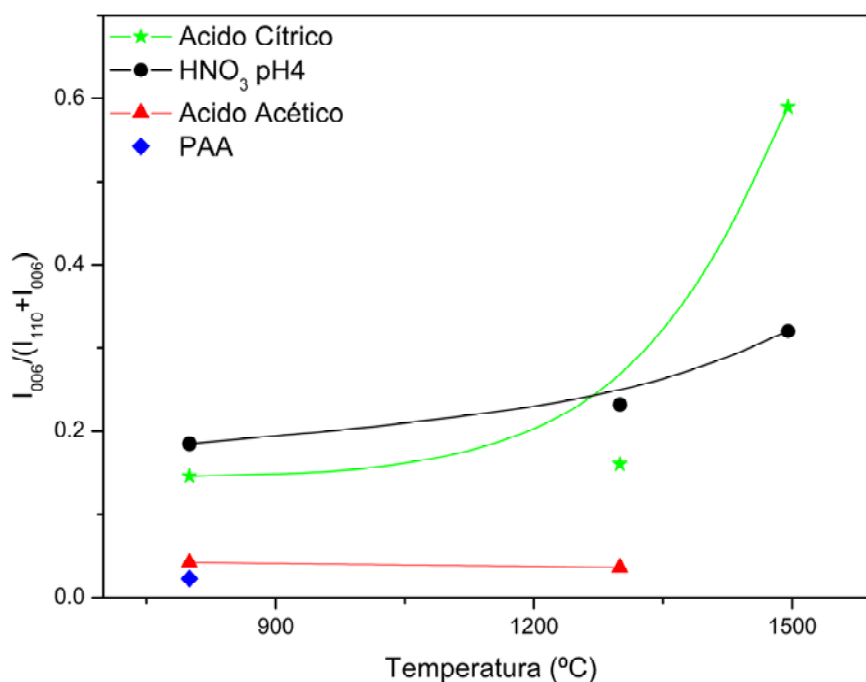


Figura 34. Grado de orientación frente a temperatura de sinterización.

Para explicar esta diferencia en las orientaciones según el dispersante usado, es necesario entender cómo se adsorbe cada uno de estos dispersantes sobre la superficie de la alúmina y cómo éste puede afectar a la rotación de las partículas bajo un campo magnético. La adsorción específica de un ácido carboxílico sobre la intercara alúmina-agua se puede describir como un intercambio entre un grupo hidroxilo y un grupo carboxilo [64], Figura 34.

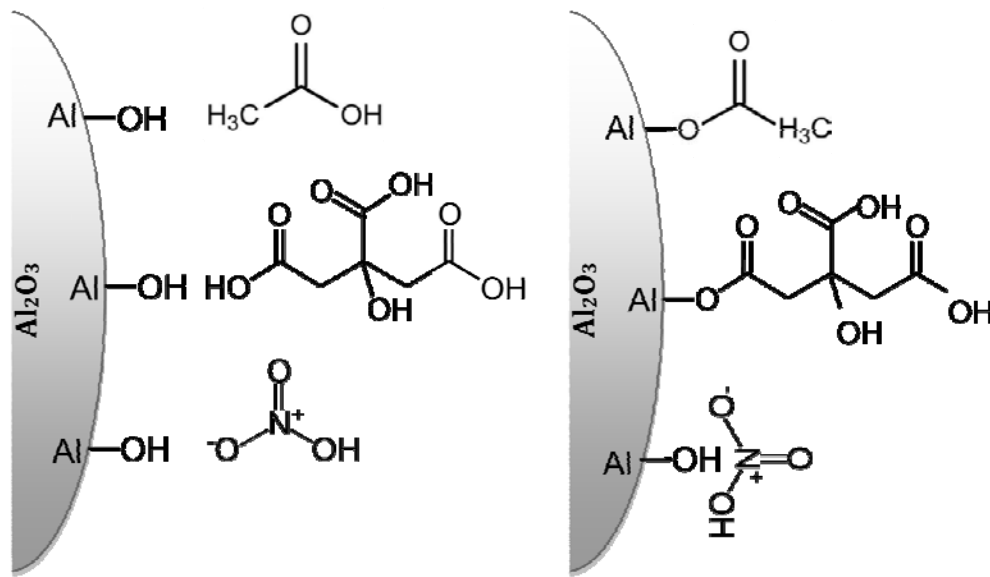


Figura 35. Adsorción de ácido acético, cítrico sobre la alúmina.

El efecto dispersante de ácidos con bajo peso molecular se basa principalmente en la modificación de la carga superficial de los polvos de alúmina, que incrementa las fuerzas repulsivas de la doble capa. El efecto estérico causado por la adsorción de estas moléculas pequeñas es despreciable excepto a separaciones entre partículas muy pequeñas y potenciales superficiales bajos.

El intercambio entre un grupo OH^- y un grupo R-COO^- , no conlleva cambios en la carga superficial de la alúmina. Los cambios en la carga superficial se consiguen de la siguiente manera:

- Presencia de grupos carboxilos disociados (COO^-) no coordinados a la superficie
- Dos grupos carboxilos coordinados a la misma base de Lewis
- Intercambio de un grupo $-\text{OH}_2^+$ en vez de un grupo hidroxilo

Así tenemos que el ácido acético al ser un ácido monocarboxílico disociado a un valor de pH relativamente alto pH7, su repulsión que produce es estérica a distancias muy cortas $>0.5\text{nm}$. No se observa orientación para este tipo de ácido

La cadena polimérica de ácido poliacrílico a pH6, presenta una estabilización electrostérica [65]. A pH6 todos sus grupos carboxílicos están disociados, y por tanto el polímero poseerá una alta carga negativa [66]. Como resultado de esta carga, las cadenas poliméricas estarán extendidas [67]. A pesar de presentar un alto valor de potencial Zeta, -85mV, la orientación observada, Figura 34, es casi nula. Esto podría ser debido a que las cadenas extendidas interfieran entre si dificultando el giro de las partículas con el campo magnético.

Los ácidos que mejor se orientan son el nítrico y cítrico. El caso de la alúmina dispersada con ácido nítrico a pH4, no se espera adsorción del Ácido, solo se cambia el grado de disociación de la superficie de alúmina y el aumento de H^+ y H^3O^+ sobre la superficie de la alamina, el tipo de repulsión será puramente electrostática. Por otro el ácido cítrico al no estar totalmente disociado, presentan un tipo de repulsión estérica. Es importante destacar que los potenciales Zeta para esta suspensión son bajos $25 > \zeta > -25$ mV, y por tanto la molécula de Ácido cítrico puede actuar como dispersante estérico a pequeñas distancias entre partículas, formando un espaciado mínimo entre partículas de ~ 1 nm [26].

Así que la diferencia en la orientación podría ser debida a la lubricación producida por barreras estéricas o dobles capas débiles.

4.8.2.2. Influencia de la orientación en la microestructura

En la Figura 36 se pueden observar las diferencias entre las muestras coladas con y sin campo magnético, para diferentes temperaturas de sinterización.

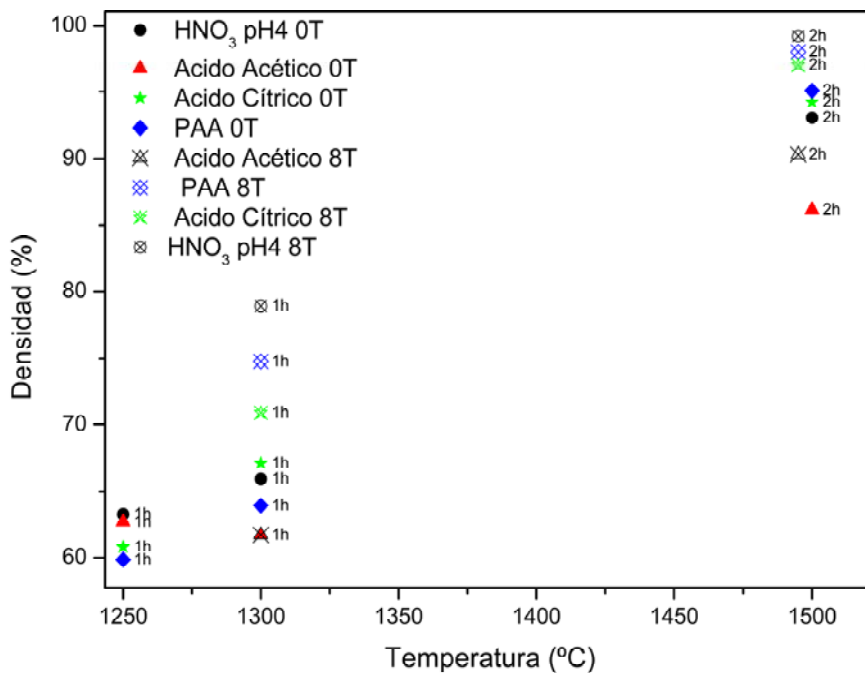


Figura 36. Densidad frente a temperatura de sinterización.

Se puede observar que para todas las muestras coladas con el campo magnético presentan una mayor densidad que las coladas sin campo magnético, incluidos los casos de PAA y Ácido acético a pesar de no haber observado orientaciones. La muestra que peor densidad muestra tanto con campo magnético como sin el, es la suspensión de ácido acético.

A través de las microestructuras de las muestras, Figura 37 queda confirmada la mejora de la densidad para las muestras coladas en campo magnético. La diferencia más acusada es para la muestra de Ácido nítrico colada con campo magnético, Figura 37.a y sin campo magnético, Figura 37.b. A pesar de mostrar mayor densidad la muestra de Ácido nítrico colada con campo magnético, tiene un tamaño de grano medio, $1.36\mu\text{m}$, menor que la muestra de Ácido cítrico con campo magnético, que tiene $1.55\mu\text{m}$. La mayor orientación medida para el caso del Ácido cítrico puede ser consecuencia de este mayor tamaño de grano. Respecto a la muestra con mejor densidad de las coladas sin campo magnético, PAA, las diferencias en tamaño de grano medio, no son tan grandes $1.35\mu\text{m}$ mas teniendo en cuenta que tiene una densidad del $\sim 95\%$.

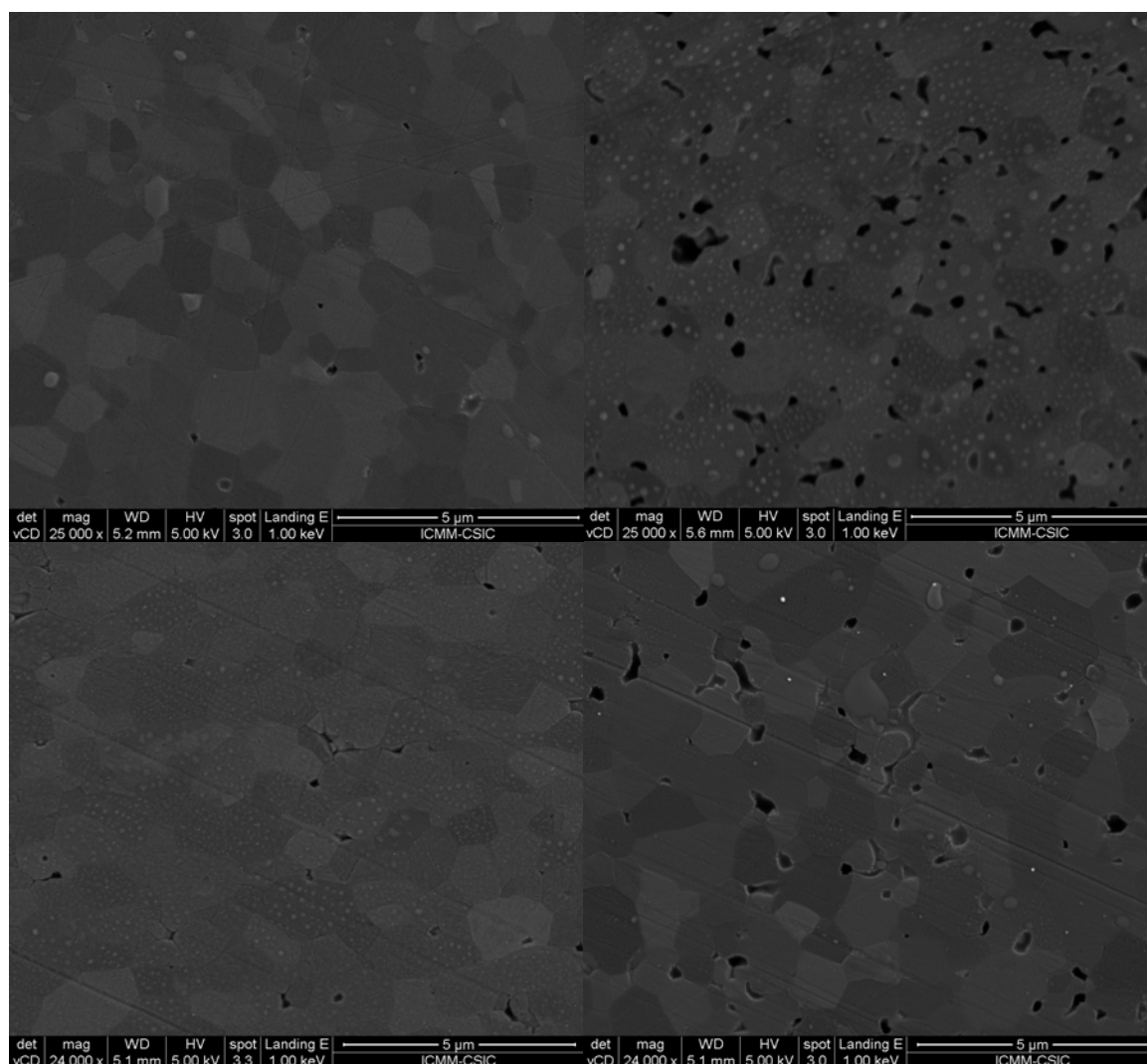


Figure 37. Micrografías SEM de muestras sinterizadas a 1500° C durante 2 horas en vacío (a) Ácido nítrico a 8T (b) Ácido nítrico sin campo magnético (c) Ácido cítrico a 8T (d) PAA sin campo magnético.

4.9. BIBLIOGRAFÍA

1. Rankin, G.A. and H.E. Merwin, *The ternary system CaO-Al₂O₃-MgO*. Journal of the American Chemical Society, 1916. **38**: p. 568-588.
2. Toofan, J. and P.R. Watson, *The termination of the alpha-Al₂O₃ (0001) surface: a LEED crystallography determination*. Surface Science, 1998. **401**(2): p. 162-172.
3. Downs, R.T. and M. Hall-Wallace, *The American mineralogist crystal structure database*. American Mineralogist, 2003. **88**(1): p. 247-250.
4. Lim, L.C., P.M. Wong, and M.A. Jan, *Microstructural evolution during sintering of near-monosized agglomerate-free submicron alumina powder compacts*. Acta Materialia, 2000. **48**(9): p. 2263-2275.
5. Krell, A. and J. Klimke, *Effects of the homogeneity of particle coordination on solid-state sintering of transparent alumina*. Journal of the American Ceramic Society, 2006. **89**(6): p. 1985-1992.
6. Moreno, R., *Trends in slip forming of ceramics*. Boletín De La Sociedad Española De Cerámica Y Vidrio, 2000. **39**(5): p. 601-608.
7. Moreno, R., ed. *Reología de suspensiones cerámicas*. ed. CSIC. 2005, CSIC.
8. Gutierrez, C., A.J. Sanchez-Herencia, and R. Moreno, *Plastic or pseudoplastic? Methods for determining and analysing the yield stress of ceramic slips*. Boletín De La Sociedad Española De Cerámica Y Vidrio, 2000. **39**(1): p. 105-117.
9. Dimarcel.Fv, J.C. Williams, and P.L. Key, *PREFERRED ORIENTATION IN AL₂O₃ SUBSTRATES*. Journal of the American Ceramic Society, 1972. **55**(10): p. 509-&.
10. Carisey, T., I. Levin, and D.G. Brandon, *MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL-PROPERTIES OF TEXTURED AL₂O₃*. Journal of the European Ceramic Society, 1995. **15**(4): p. 283-289.
11. Tanaka, S., et al., *Particle orientation distribution in alumina compact body prepared by the slip casting method*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2004. **112**(1305): p. 276-279.
12. Raj, P.M. and W.R. Cannon, *Anisotropic shrinkage in tape-cast alumina: Role of processing parameters and particle shape*. Journal of the American Ceramic Society, 1999. **82**(10): p. 2619-2625.
13. Seabaugh, M.M., I.H. Kerscht, and G.L. Messing, *Texture development by templated grain growth in liquid-phase-sintered alpha-alumina*. Journal of the American Ceramic Society, 1997. **80**(5): p. 1181-1188.

14. Sakka, Y. and T.S. Suzuki, *Textured development of feeble magnetic ceramics by colloidal processing under high magnetic field*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2005. **113**(1313): p. 26-36.
15. Osborn, E.F., ed. *The System CaO–Al₂O₃–SiO₂*. Plate No. 1 in Phase Equilibrium Diagrams of Oxide Systems. 1960, American Ceramic Society,.
16. Song, H. and R.L. Coble, *MORPHOLOGY OF PLATELIKE ABNORMAL GRAINS IN LIQUID-PHASE-SINTERED ALUMINA*. Journal of the American Ceramic Society, 1990. **73**(7): p. 2086-2090.
17. Rahaman, M.N., ed. *Sintering of Ceramics*. 2006, Taylor & Francis.
18. Belmonte, M., et al., *OBTENTION OF HIGHLY DISPERSED PLATELET-REINFORCED AL₂O₃ COMPOSITES*. Journal of Materials Science, 1994. **29**(1): p. 179-183.
19. Beaunon, E. and R. Tournier, *LEVITATION OF ORGANIC MATERIALS*. Nature, 1991. **349**(6309): p. 470-470.
20. Derango, P., et al., *TEXTURING OF MAGNETIC-MATERIALS AT HIGH-TEMPERATURE BY SOLIDIFICATION IN A MAGNETIC-FIELD*. Nature, 1991. **349**(6312): p. 770-772.
21. Sugiyama, T., et al., *The control of crystal orientation in non-magnetic metals by imposition of a high magnetic field*. Isij International, 2003. **43**(6): p. 855-861.
22. Uyeda, C., *ROTATIONAL MOTION OF INORGANIC DIAMAGNETIC CRYSTALS INDUCED IN THE MAGNETIC-FIELD*. Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters, 1993. **32**(2B): p. L268-L270.
23. Kimura, T., *Study on the effect of magnetic fields on polymeric materials and its application*. Polymer Journal, 2003. **35**(11): p. 823-843.
24. Rahaman, M.N., ed. *Ceramic Processing*. 2006, Taylor & Francis.
25. Hidber, P.C., T.J. Graule, and L.J. Gauckler, *Influence of the dispersant structure on properties of electrostatically stabilized aqueous alumina suspensions*. Journal of the European Ceramic Society, 1997. **17**(2-3): p. 239-249.
26. Hidber, P.C., T.J. Graule, and L.J. Gauckler, *Citric acid - A dispersant for aqueous alumina suspensions*. Journal of the American Ceramic Society, 1996. **79**(7): p. 1857-1867.
27. Moreno, R., *THE ROLE OF SLIP ADDITIVES IN TAPE-CASTING TECHNOLOGY .1. SOLVENTS AND DISPERSANTS*. American Ceramic Society Bulletin, 1992. **71**(10): p. 1521-1531.

28. Anderson, M.C., ed. *Adsorption of inorganics at the Solid/Liquid Interfaces*. 1981, Ann Arbor Science.
29. Tsetsekou, A., C. Agrafiotis, and A. Milias, *Optimization of the rheological properties of alumina slurries for ceramic processing applications - Part I: Slip-casting*. Journal of the European Ceramic Society, 2001. **21**(3): p. 363-373.
30. Pagnoux, C., et al., *Influence of the temperature on the stability of aqueous alumina suspensions*. Journal of the European Ceramic Society, 1999. **19**(11): p. 1935-1948.
31. Franks, G.V. and L. Meagher, *The isoelectric points of sapphire crystals and alpha-alumina powder*. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2003. **214**(1-3): p. 99-110.
32. Wang, G.H. and P.S. Nicholson, *Influence of acidity on the stability and rheological properties of ionically stabilized alumina suspensions in ethanol*. Journal of the American Ceramic Society, 2001. **84**(9): p. 1977-1980.
33. Hough, D.B. and L.R. White, *THE CALCULATION OF HAMAKER CONSTANTS FROM LIFSHITZ THEORY WITH APPLICATIONS TO WETTING PHENOMENA*. Advances in Colloid and Interface Science, 1980. **14**(1): p. 3-41.
34. Sarkar, P. and P.S. Nicholson, *Electrophoretic deposition (EPD): Mechanisms, kinetics, and application to ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 1996. **79**(8): p. 1987-2002.
35. Cesarano, J. and I.A. Aksay, *PROCESSING OF HIGHLY CONCENTRATED AQUEOUS ALPHA-ALUMINA SUSPENSIONS STABILIZED WITH POLYELECTROLYTES*. Journal of the American Ceramic Society, 1988. **71**(12): p. 1062-1067.
36. Aschauer, U., et al., *Hamaker 2: A Toolkit for the Calculation of Particle Interactions and Suspension Stability and its Application to Mullite Synthesis by Colloidal Methods*. Journal of Dispersion Science and Technology, 2011. **32**(4): p. 470-479.
37. Takahashi, M., et al., *Effect of characteristics of plaster mold on the slip casting of high concentrated alumina slurry*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 1996. **104**(6): p. 510-516.
38. Yates, J.D. and S.J. Lombardo, *The effect of plaster composition and binder concentration on strain mismatch and deformation of slip-cast green bodies*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2002. **337**(1-2): p. 297-305.
39. Hotta, Y., et al., *Translucent alumina produced by slip-casting using a gypsum mold*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2000. **108**(11): p. 1030-1033.

40. Dillon, S.J., M.P. Harmer, and G.S. Rohrer, *Influence of interface energies on solute partitioning mechanisms in doped aluminas*. Acta Materialia, 2010. **58**(15): p. 5097-5108.
41. J.S. Moya, W.M.K., J.A. Pask, *Influence of grain boundary silica impurity on alumina toughness*. Surfaces and interfaces in ceramic an ceramic-metal system, 1981.
42. Bae, S.I. and S. Baik, *DETERMINATION OF CRITICAL CONCENTRATIONS OF SILICA AND OR CALCIA FOR ABNORMAL GRAIN-GROWTH IN ALUMINA*. Journal of the American Ceramic Society, 1993. **76**(4): p. 1065-1067.
43. Hotta, Y., T. Banno, and K. Oda, *Physical properties of slip casting of high pure Al₂O₃ slurry using porous Al₂O₃-glass mold*. Journal of Materials Science, 2002. **37**(2): p. 417-423.
44. Bernard-Granger, G., et al., *Influence of graphite contamination on the optical properties of transparent spinel obtained by spark plasma sintering*. Scripta Materialia, 2009. **60**(3): p. 164-167.
45. Lin, F.J.T. and L.C. DeJonghe, *Microstructure refinement of sintered alumina by a two-step sintering technique*. Journal of the American Ceramic Society, 1997. **80**(9): p. 2269-2277.
46. Kim, D.S., et al., *Improvement of translucency in Al₂O₃ ceramics by two-step sintering technique*. Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**(13-15): p. 3629-3632.
47. Chen, I.W. and X.H. Wang, *Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth*. Nature, 2000. **404**(6774): p. 168-171.
48. Wei, G.C. and W.H. Rhodes, *Sintering of translucent alumina in a nitrogen-hydrogen gas atmosphere*. Journal of the American Ceramic Society, 2000. **83**(7): p. 1641-1648.
49. Krell, A., et al., *Transparent sintered corundum with high hardness and strength*. Journal of the American Ceramic Society, 2003. **86**(1): p. 12-18.
50. Apetz, R. and M.P.B. van Bruggen, *Transparent Alumina: A Light-Scattering Model*. Journal of the American Ceramic Society, 2003. **86**(3): p. 480-486.
51. Smith, C.S., *Grain shapes and other metallurgical applications of topology*. Metal Interfaces, 1952: p. 65.
52. Burke, J.E. and D. Turnbull, *RECRYSTALLIZATION AND GRAIN GROWTH*. Progress in Metal Physics, 1952. **3**: p. 220-292.
53. Dillon, S.J. and M.P. Harmer, *Intrinsic grain boundary mobility in alumina*. Journal of the American Ceramic Society, 2006. **89**(12): p. 3885-3887.

54. Thompson, A.M. and M.P. Harmer, *INFLUENCE OF ATMOSPHERE ON THE FINAL-STAGE SINTERING KINETICS OF ULTRA-HIGH-PURITY ALUMINA*. Journal of the American Ceramic Society, 1993. **76**(9): p. 2248-2256.
55. Bonevich, J.E., et al., *Ultrahigh vacuum furnace for sintering studies of ultrafine ceramic particles*. Vol. 62. 1991: AIP. 3061-3067.
56. MacLaren, I., et al., *Abnormal grain growth in alumina: Synergistic effects of yttria and silica*. Journal of the American Ceramic Society, 2003. **86**(4): p. 650-659.
57. Bennison, S.J. and M.P. Harmer, *SWELLING OF HOT-PRESSED AL₂O₃*. Journal of the American Ceramic Society, 1985. **68**(11): p. 591-597.
58. Bagwell, R.B. and G.L. Messing, *Effect of seeding and water vapor on the nucleation and growth of alpha-Al₂O₃ from gamma-Al₂O₃*. Journal of the American Ceramic Society, 1999. **82**(4): p. 825-832.
59. Readey, D.W. and Kuczynski, G., *SUBLIMATION OF ALUMINUM OXIDE IN HYDROGEN*. Journal of the American Ceramic Society, 1966. **49**(1): p. 26-&.
60. Franks, G.V. and Y. Gan, *Charging behavior at the alumina-water interface and implications for ceramic processing*. Journal of the American Ceramic Society, 2007. **90**(11): p. 3373-3388.
61. Chinelatto, A.S.A. and R. Tomasi, *Influence of processing atmosphere on the microstructural evolution of submicron alumina powder during sintering*. Ceramics International, 2009. **35**(7): p. 2915-2920.
62. Mocellin, A., *Study on the size and localization of pores during grain growth in hydrogen sintered Al₂O₃*. Mater. Sci. Res., 1972. **6**.
63. Dollase, W., *CORRECTION OF INTENSITIES FOR PREFERRED ORIENTATION IN POWDER DIFFRACTOMETRY - APPLICATION OF THE MARCH MODEL*. Journal of applied crystallography, 1986. **19**: p. 267-272.
64. Kummert, R. and W. Stumm, *THE SURFACE COMPLEXATION OF ORGANIC-ACIDS ON HYDROUS GAMMA-AL₂O₃*. Journal of Colloid and Interface Science, 1980. **75**(2): p. 373-385.
65. Bhosale, P.S. and J.C. Berg, *Poly(acrylic acid) as a rheology modifier for dense alumina dispersions in high ionic strength environments*. Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects, 2010. **362**(1-3): p. 71-76.
66. Santhiya, D., et al., *Effect of polymer molecular weight on the absorption of polyacrylic acid at the alumina-water interface*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1998. **133**(1-2): p. 157-163.

67. Tjipangandjara, K.F., et al., *CORRELATION OF ALUMINA FLOCCULATION WITH ADSORBED POLYACRYLIC-ACID CONFORMATION*. *Colloids and Surfaces*, 1990. **44**: p. 229-236.

Capítulo 5

Propiedades ópticas y mecánicas

5.1. PROPIEDADES ÓPTICAS

5.1.1. EVIDENCIA EXPERIMENTAL DE LOS MODELOS DE SCATTERING

Con el fin de comprobar los resultados de los modelos teóricos se han elegido diferentes muestras sobre las que se va a comparar su espectro óptico con sus parámetros microestructurales

Como se vio en el capítulo 3, la forma más sencilla para distinguir cada proceso de scattering de luz es mediante el análisis de la representación de la absorbancia o $-\ln(I)$ frente λ^{-2} . El comportamiento de $\ln(I)$ con longitudes de onda cortas y largas es el factor determinante para aislar cada proceso. Para simplificar la presentación de datos se separo el estudio de las muestra en procesos de scattering de grano y scattering de poro.

5.1.1.1. Scattering de luz por granos

Scattering de Rayleigh-Gans-Debye anisotrópico

Este tipo de scattering de luz se da en muestras con tamaños de grano pequeños y con porosidad residual casi nula. Una muestra representante de este tipo de scattering sería la sinterizada a 1350°C en vacío durante 2 horas con posterior tratamiento de post-HIP. Como se vio en el capítulo 4, este tratamiento elimina la porosidad residual [1]. En la Figura 1.b se comprueba que la muestra es transparente, del mismo modo y según la Figura 2.a la muestra presenta una alta transmitancia en todo el rango de longitudes de onda.

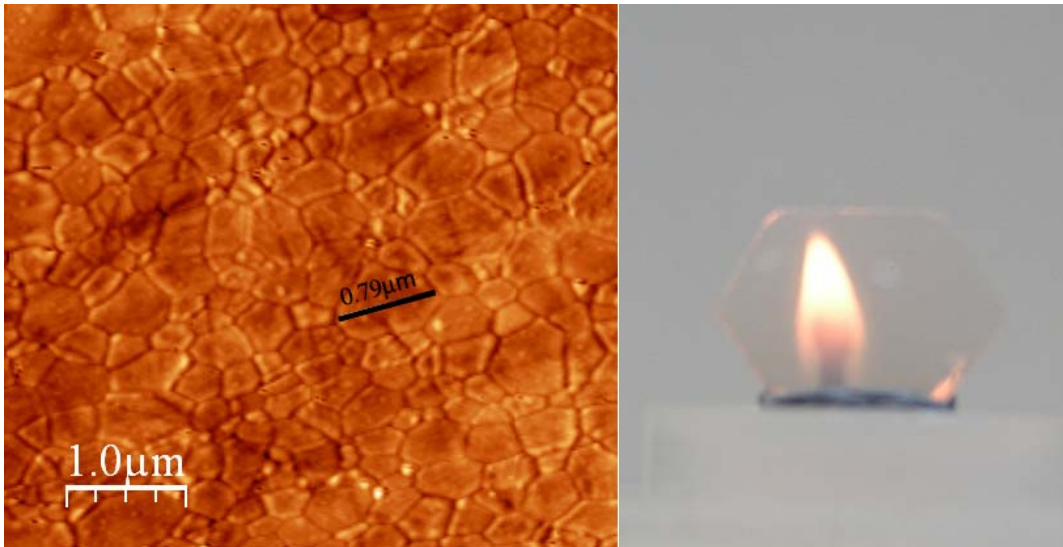


Figura 1. a) Imagen de la microestructura de la muestra realizada por AFM sinterizadas durante 2 horas a 1350°C en vacío con tratamiento post-HIP. b) Aspecto exterior de las muestra.

La representación de λ^{-2} frente a $-\ln(T)$ aparece en la Figura 2.b. En ella se ve que el ajuste a una línea recta se puede extender para casi todo el rango de longitudes de ondas, considerándola por tanto como un claro ejemplo de scattering por grano descrito por el modelo RGD, Tabla IV.

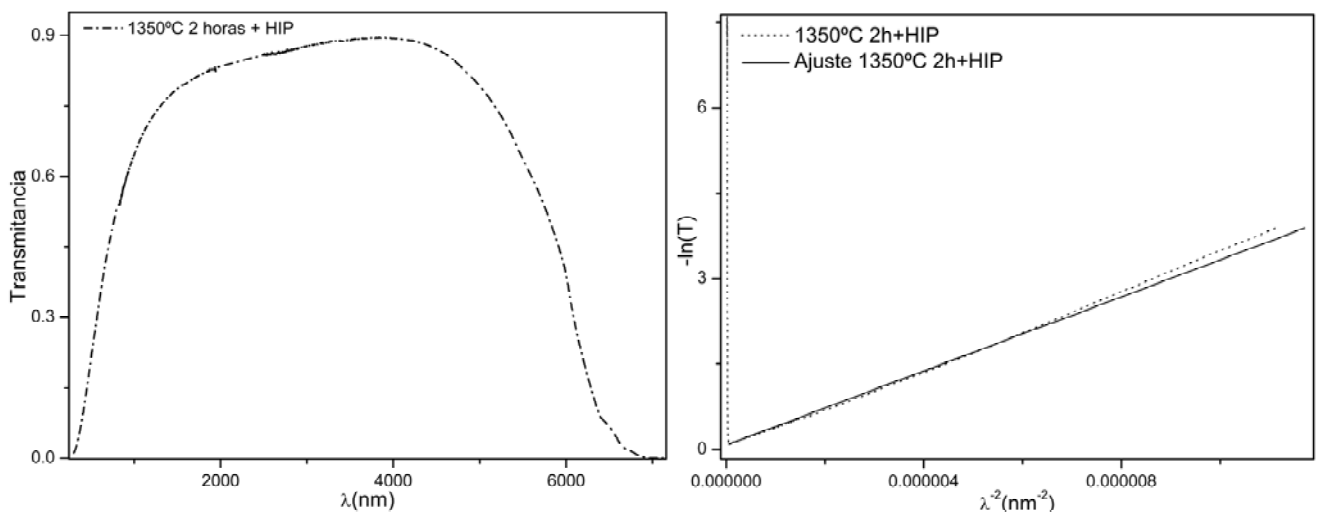


Figura 2.a) Espectro de transmitancia de la muestra sinterizada durante 2 horas a 1350°C en vacío con tratamiento post-HIP. b) Representación de λ^{-2} frente a $-\ln(T)$.

La pendiente resultante del ajuste lineal es proporcional a la expresión deducida del scattering de luz RGD para esferas anisotrópicas:

$$\log(R.I.T.) = \log(T_0) - \frac{6\pi^2 \langle a_g \rangle}{\lambda^2} \Delta n^2 \alpha(\xi) d \quad (1)$$

De este modo del ajuste se obtiene el valor de $\langle a_g \rangle \alpha(\xi)$. Así conociendo uno de estos de estos dos valores es posible calcular el otro, bien a través de una medida de RX para $\alpha(\xi)$, bien a través del estudio de la microestructura para $\langle a_g \rangle$.

Scattering por dispersión anómala de grano

Un claro ejemplo de estas muestras son aquellas cuyos granos son mayores de $4\mu\text{m}$ (Figura 3.a). Por ello se ha escogido una muestra de alúmina dopada con magnesia y sinterizada a 1725°C en hidrógeno, método convencional para obtener alúmina sinterizada al 100%, y usado típicamente por la industria del alumbrado de alta potencia [2]. El efecto del scattering de luz por difusión anómala se puede observar en la Figura 3.b



Figura 3. a) Imagen de la microestructura de la muestra sinterizada durante 8h a 1725°C en Hidrógeno obtenida mediante un microscopio óptico. b) Aspecto exterior de la muestra sobre la figura. c) Aspecto exterior de la muestra situada a 2cm de la figura.

En la Figura 4.a. se puede observar el efecto característico del scattering de luz producido por granos mucho mayores que la longitud de onda incidente. A valores de longitudes de onda largas (valores de λ^{-2} bajos) la absorbancia ($-\ln(I)$) aparece como una línea recta mientras a valores de longitudes de onda cortas, el valor de la absorbancia se satura. Es importante remarcar que este tipo de scattering de luz se superpone con respecto al RGD, es decir para longitudes de onda larga se puede observar se puede observar el scattering de luz por grano pequeño y para longitudes de onda más largas el scattering por difracción anómala

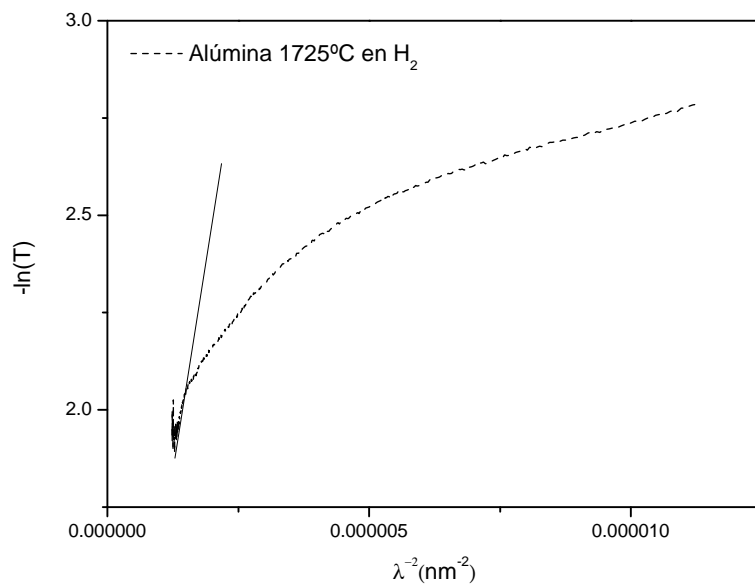


Figura 4.a) Representación de λ^{-2} frente a $-\ln(I)$ para la muestra sinterizada durante 8h a 1725°C en Hidrogeno. b.

5.1.1.2. SCATTERING DE LUZ POR POROS

Scattering Mie

El análisis del scattering de luz en muestras con tamaño de poro comparable a la longitud de onda requiere la resolución completa de las ecuaciones de Mie. Con objeto de simplificar se ha buscado una muestra con una distribución estrecha de tamaños de poros. Para ello se escogió una muestra sinterizada a una temperatura previa al crecimiento de grano, 2 horas a 1350°C en vacío. En la Figura 5.a. se pueden observar la presencia de estos poros. Este scattering de poro dispersa la luz totalmente en el rango del visible mientras en

el infrarrojo se detecta luz transmitida (Figura 5.b). Como consecuencia la muestra presenta un color totalmente blanco (Figura 6.a).

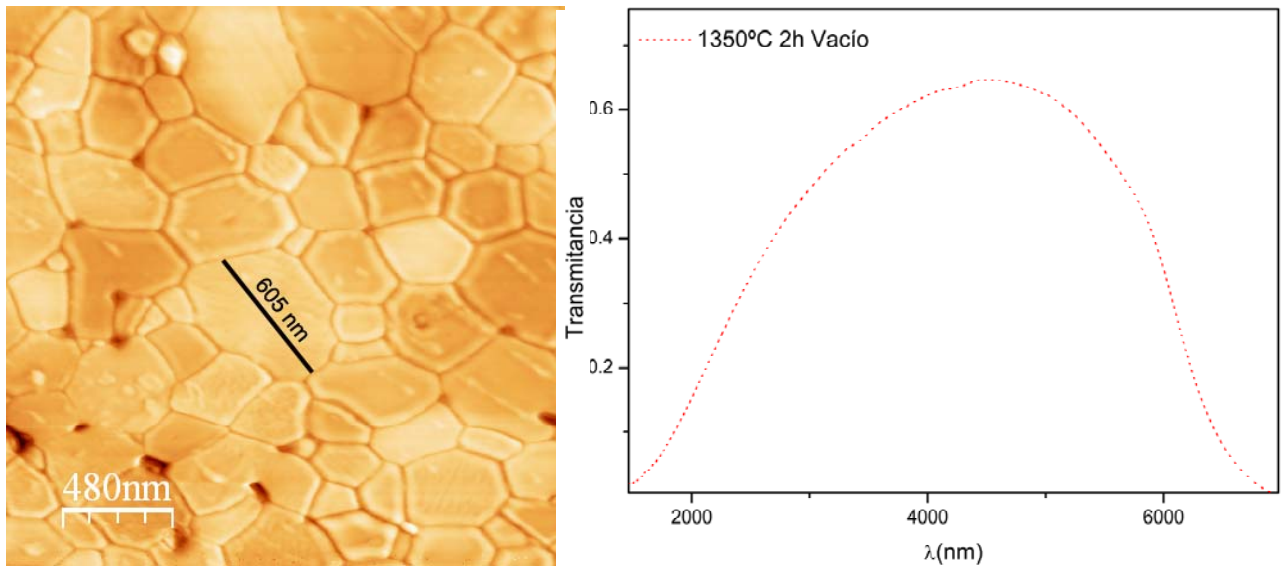


Figura 5. a) Imagen de la microestructura de la muestra sinterizada durante 2 horas a 1350°C en vacío obtenida mediante AFM. b) Espectro de transmitancia de la muestra.

En la Figura 6.b. se puede observar la forma característica producida por este proceso de scattering de luz en la representación λ^{-2} frente a $-\ln(I)$.

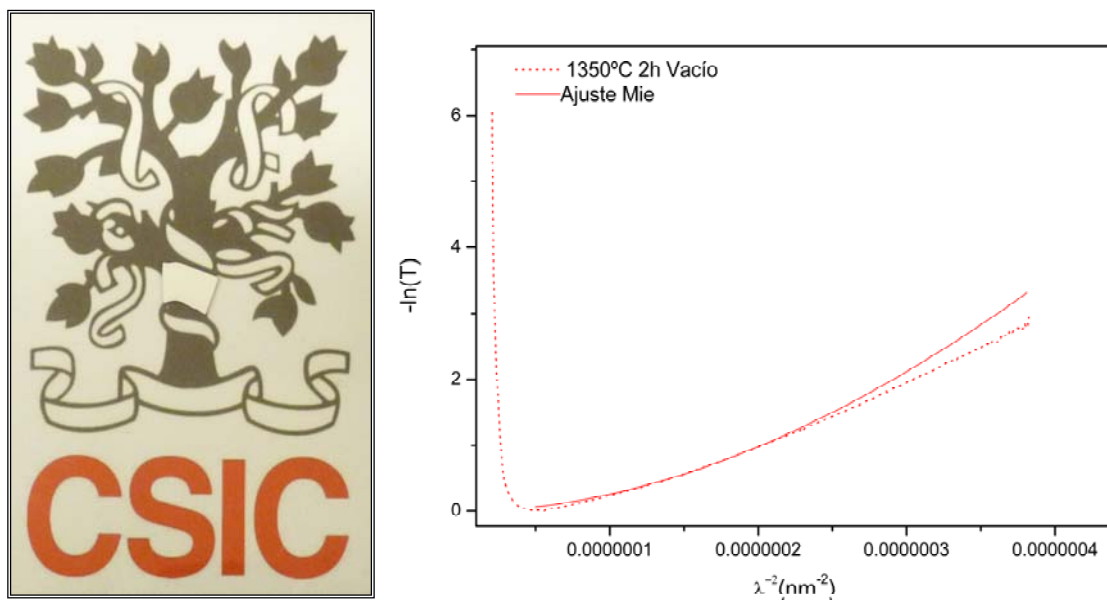


Figura 6.a) Aspecto exterior de la muestra b) Representación de λ^{-2} frente a $-\ln(I)$.

Scattering Rayleigh

El scattering Rayleigh se puede observar en muestras con poros pequeños o dopadas con nanopartículas con índices de refracción diferentes al de la matriz. La observación de este tipo de scattering es muy complicado, ya que se superpone con el scattering de grano, como consecuencia solo se ve el scattering más intenso. Por tanto para observarlo es necesario minimizar el scattering de grano.

Para observar el scattering Rayleigh por poros se ha escogido una muestra con baja porosidad y tamaño de poro pequeño sinterizada mediante la técnica SPS [3] (Figura 7.a.) Mediante esta técnica se consigue una sinterización ultrarrápida y la densificación de las muestras sin apenas crecimiento de grano. Este efecto se consigue mediante la aplicación de una presión uniaxial sobre la muestra y su calentamiento mediante corrientes eléctricas. La caracterización de la porosidad de esta muestra se realizó mediante la técnica FIB (Focus Ion Beam) que consiste en la realización de una imagen tridimensional mediante la composición de imágenes tomadas a diferentes alturas, es una técnica costosa y es la única que permite la visualización real de la porosidad.

La muestra sinterizada mediante esta técnica presenta una buena transmitancia para todas las longitudes de onda (Figura8.a).

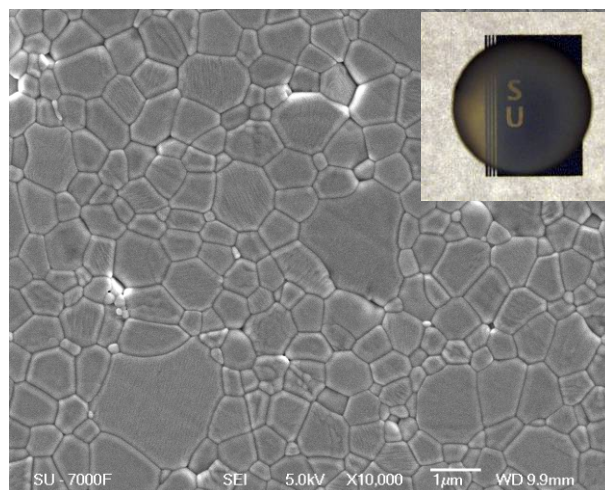


Figura 7. a) Imagen de la porosidad de la muestra sinterizada por SPS realizada. Arriba derecha: aspecto exterior de la muestra.

En la Figura 8.b se muestra la representación λ^{-2} frente a la absorbancia. En esta es posible observar los dos regímenes de scattering, lineal para longitudes de onda largas correspondiente al scattering producido por los granos en el rango RGD y cuadrático para longitudes de onda corta correspondiente al scattering de luz producido por pequeños poros.

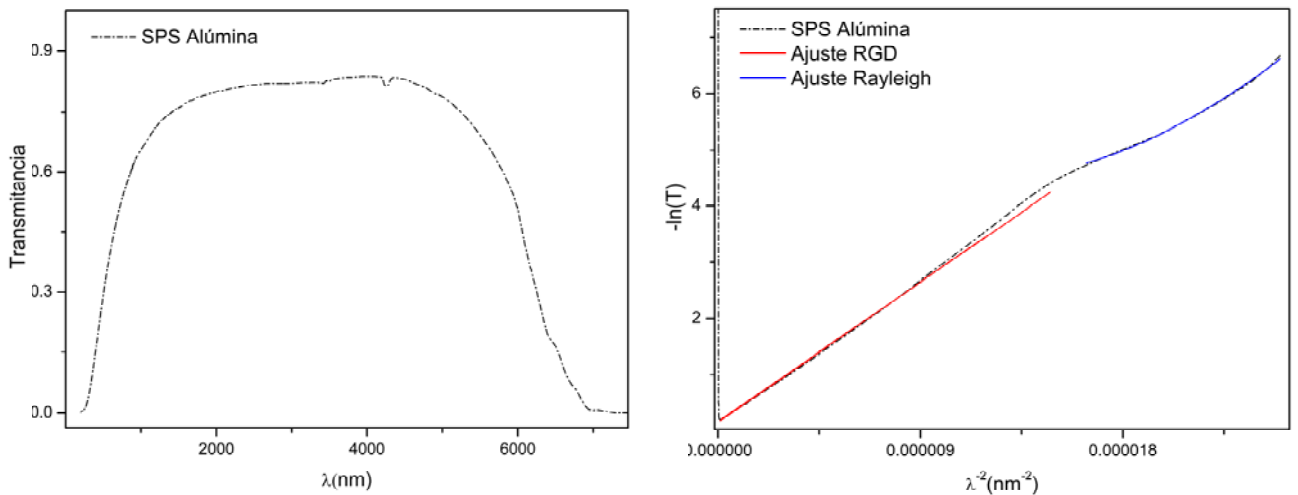


Figura 8.a) Espectro de transmitancia de la muestra sinterizada por SPS. b) Representación de λ^{-2} frente a $-\ln(I)$.

Hay que señalar que el scattering de Rayleigh se puede producir tanto debido a poros como por inclusiones de índice n . Para ilustrar el proceso de scattering Rayleigh producido por inclusiones, se ha escogido un material nanoestructurado de dopada con nanopartículas de óxido de Cerio ($n=2.36$) (Figura 9.a). Esta muestra se sinterizó mediante la técnica de SPS, y es transparente al visible y al infrarrojo (Figura 9.b y Figura 10.a).

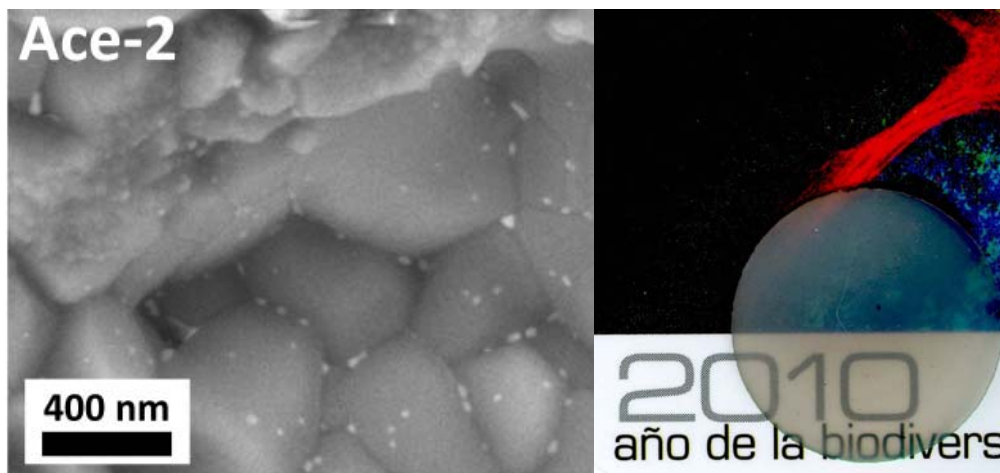


Figura 9. a) Imagen de la microestructura de la muestra sinterizada por SPS obtenida mediante SEM. b) Aspecto exterior de las muestras.

Al igual que en la muestra con porosidad pequeña se pueden observar la superposición de los dos tipos de scattering RGD debido al grano de alúmina y Rayleigh debido a la Ceria (Figura 10.a).

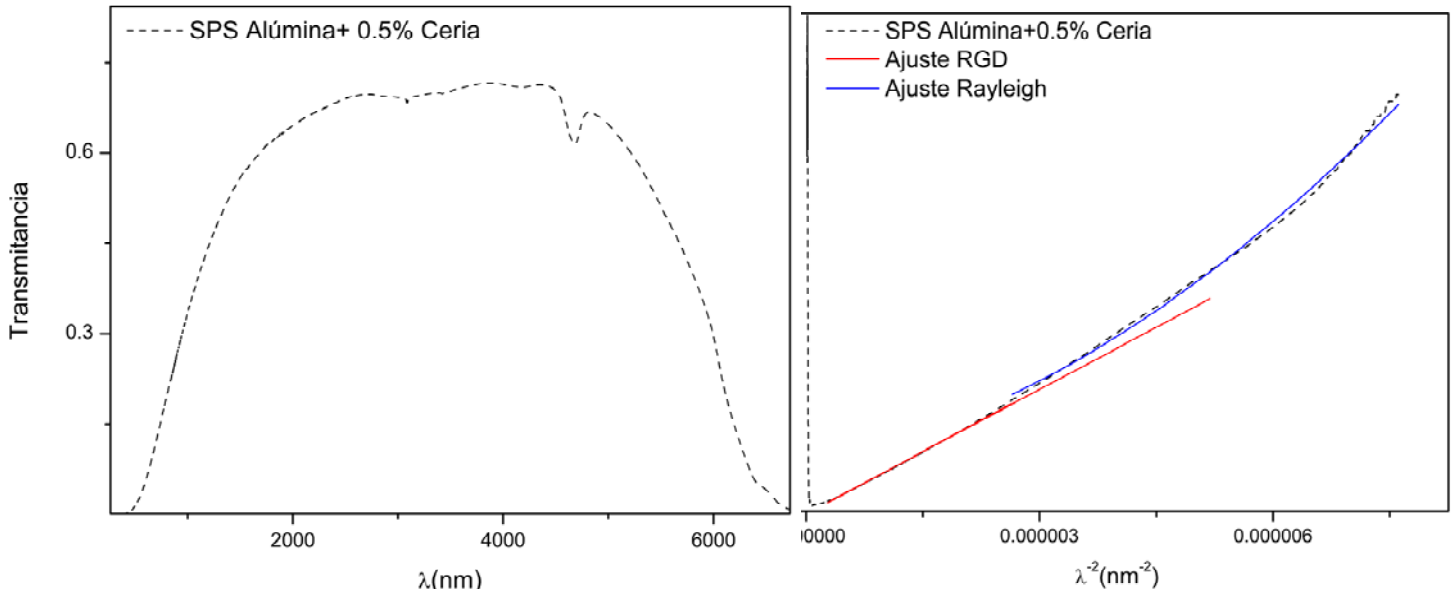


Figura 10.a) Espectro de transmitancia de la muestra sinterizada por SPS. b) Representación de λ^{-2} frente a $-\ln(T)$ para la muestra.

Para el scattering Rayleigh, tanto por poros como por inclusiones, se puede realizar ajuste cuadrático a longitudes de onda corta. Teniendo en cuenta que la absorbancia para el scattering Rayleigh viene dado por:

$$A = 32\pi^4 f \frac{\langle a^3 \rangle}{\lambda^4} \left| \frac{1 - \langle n \rangle^2}{1 + 2\langle n \rangle^2} \right|^2 d \quad (2)$$

Del ajuste se obtiene al valor de $f \langle a^3 \rangle$. Pudiendo estimar de esta manera con un buen grado de fiabilidad el tamaño máximo de defecto de una forma sencilla y a través de una única medida.

5.1.2. CORRELACIÓN ENTRE LOS PARAMETROS DE SINTERIZACIÓN Y EL SCATTERING DE LUZ

Dadas las dificultades en caracterizar los parámetros microestructurales de las muestras se ha intentado correlacionar éstas con las propiedades ópticas. Con este fin se ajustaron las medidas de transmitancia, λ^{-2} frente a $-\ln(I)$, a los diferentes procesos de scattering de luz. Como confirmación se compararon los resultados obtenidos con los datos microestructurales descritos en el capítulo 4. De esta manera fue posible estudiar cómo los diferentes factores tiempo, temperatura y atmósfera durante el sinterizado afectan a la transmitancia.

5.1.2.1. Caracterización óptica de muestras sinterizadas durante 2 horas

Para muestras en estado de sinterización previos al crecimiento de grano, es decir temperatura baja y tiempos cortos, se espera que el proceso de scattering predominante sea el producido por poros grandes. Para determinar este punto se estudiaron las transmitancias de las muestras sinterizadas a 1350°C durante dos horas en aire y en vacío, Figura 11.b. A partir del espectro de transmitancia y de la Figura 11.a se puede observar que ninguna de las dos muestras es transparente al visible.

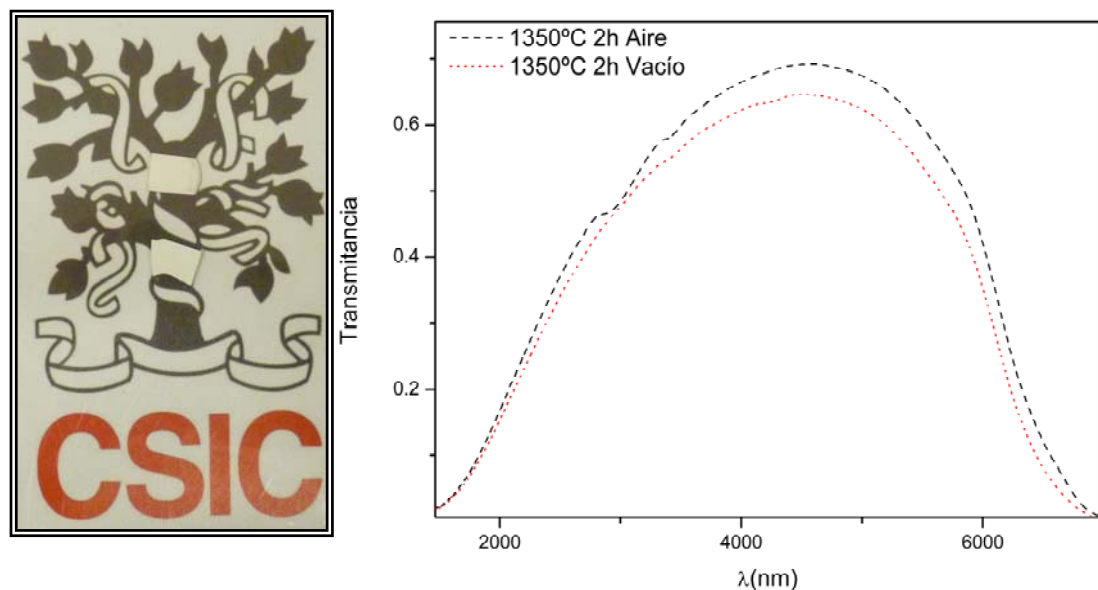


Figura 11. a) Aspecto exterior de las muestras sinterizadas durante 2 horas a 1350°C en vacío, abajo, y en aire, arriba. b) Espectros de transmitancia de las muestras.

Sin embargo las dos son transparentes al infrarrojo, presentando la muestra sinterizada en aire un máximo de transmitancia en el infrarrojo (69%) mayor que la muestra sinterizada en vacío (64%). Esto es debido a que a tiempos bajos en el sinterizado realizado en aire se elimina mayor cantidad de porosidad, este dato corrobora los datos densidad medidos mediante la técnica de Arquímedes en el Capítulo 4.

La representación de λ^{-2} frente a $-\ln(I)$ (Figura 12), no satisface el régimen lineal para ninguna de las dos muestras.. Para confirmar este hecho se ha ajustado el espectro de la muestra sinterizada en vacío a 1350°C usando un código de MATLAB [4] basado en el cálculo de los factores de eficiencia de scattering mediante la resolución de las ecuaciones de Mie[5].

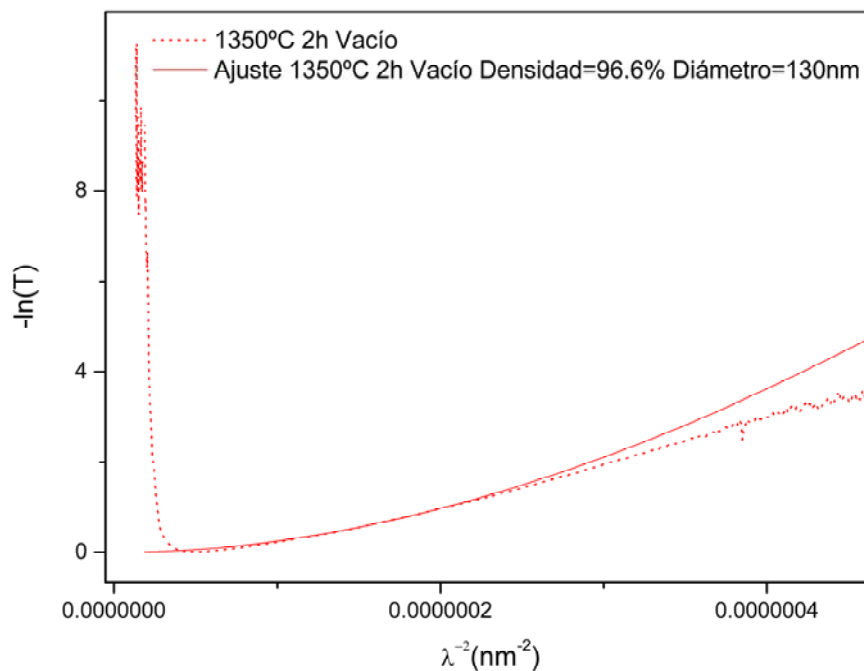


Figura 12. Representación de λ^{-2} frente a $-\ln(I)$ para la muestra sinterizada durante 2 horas a 1350°C en vacío. La línea continua representa el ajuste realizado

Los datos obtenidos de transmitancia, alto contenido en porosidad y los obtenidos a través del ajuste, tamaño de poro grande, están en buen acuerdo con los datos microestructurales, ya que la muestra sinterizada en vacío está en una etapa menos avanzada de densificación, mayor porosidad, que la sinterizada en aire, menor porosidad, como se puede observar en la Figura.13.

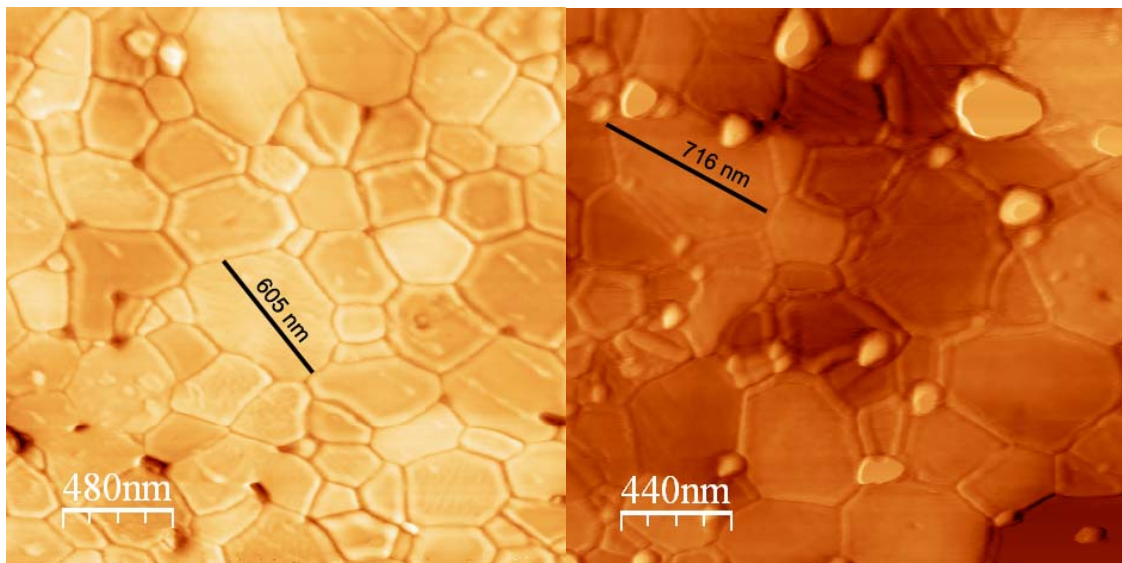


Figura 13. Imágenes de AFM de la muestra sinterizada durante 2 horas a 1350°C en vacío, izquierda, y en aire, derecha.

Aumentando la temperatura de sinterizado a 1500°C, y manteniendo el tiempo, se espera un aumento del tamaño de grano y disminución de la porosidad. La máxima transmitancia para estas muestras se incrementa para ambas atmósferas respecto a los sinterizados durante 2 horas (Figura 14). El máximo de transmitancia es mayor para la muestra sinterizada en vacío, $T=80\%$, que en aire $T=74\%$, lo cual implica una mayor porosidad en aire que en vacío. Este dato no se ha podido confirmar mediante las medidas de densidad realizadas por el método de Arquímedes, y podría ser debido a la dificultad de medir por este método densidades superiores al 99% en muestras tan pequeñas. Sin embargo este dato si corrobora los datos de dilatometría, en los que se observa una mayor contracción en vacío para temperaturas superiores a 1400°C (Figura 18 del Capítulo 4). Por otra parte, para el caso de la muestra sinterizada en aire, se puede observar cierta coloración debida a impurezas volatilizadas desde el tubo de alúmina del horno (Figura 14.a).

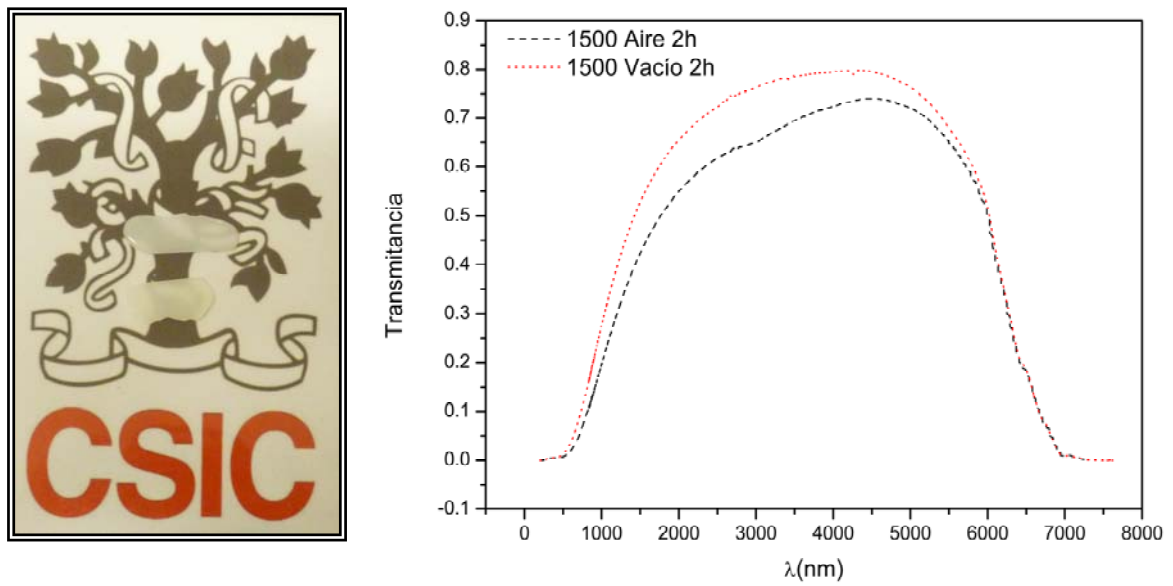


Figura 14. a) Aspecto exterior de las muestras sinterizadas durante 2 horas a 1500°C en vacío, arriba, y en aire, abajo. b) Espectros de transmitancia de las muestras.

En la representación de λ^{-2} frente a $-\ln(T)$ (Figura 15), es posible observar el rango lineal para longitudes de onda larga, sin embargo para longitudes de onda corta no se satisface la linealidad debido a la difracción anómala causada por granos grandes[6, 7].

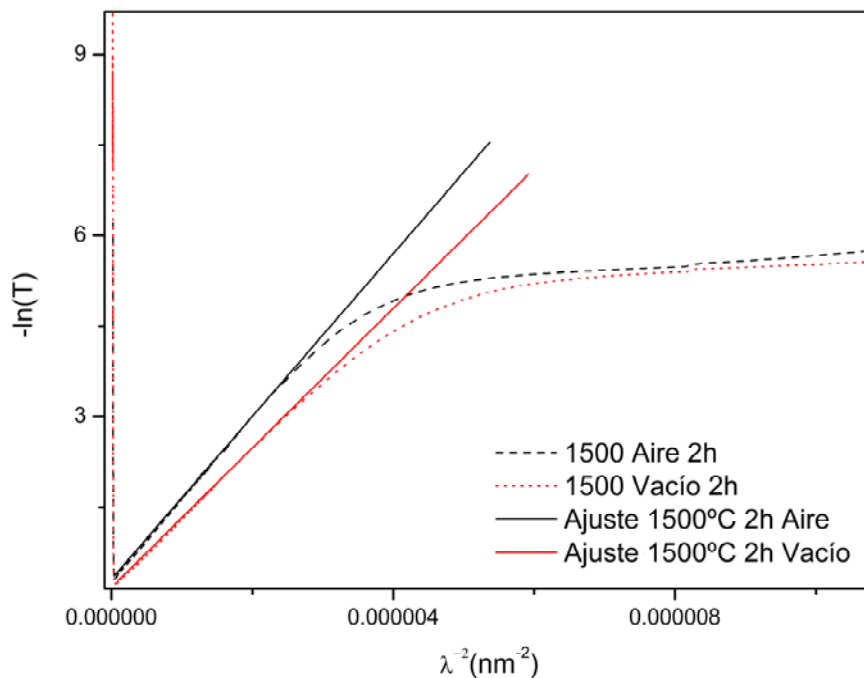


Figura 16. Representación de λ^{-2} frente a $-\ln(T)$ para la muestra sinterizada durante 2 horas a 1500°C en vacío y en aire. La líneas continuas representan los ajustes lineales realizados.

En la Tabla I, se muestran los datos usados para realizar el ajuste lineal a la representación de λ^{-2} frente a $-\ln(T)$ en la aproximación RGD, donde d es el espesor de la muestra, Par. Text. el parámetro de textura calculado mediante un ajuste Rietveld realizado sobre los RX de hechos a la muestra [8], ξ el ángulo de textura y α el valor de función de textura correspondiente para este ángulo y $\langle a_g \rangle$ es el radio del grano es el tamaño de grano obtenido mediante el ajuste.

Tabla I.

Muestra	$2 \cdot \langle a_g \rangle$ (nm)	d(mm)	α	ξ (deg)	Par. Text.
Vacío 2h 1500°C	2250	1.014	0.27	44.5	0.965
Aire 2h 1500°C	2900	0.92	0.27	44.5	0.97

Dado la baja orientación mostrada por los RX de las muestras se ha fijado el ángulo de textura a un valor cercano a una distribución de granos aleatoria, 0.277, y se ha calculado el tamaño de grano. Los datos obtenidos a partir del ajuste están en total acuerdo con los tamaños de grano medidos a partir de la microestructura (Figura 7).

A partir de la medida de transmitancia realizada y del ajuste a través del modelo RGD propuesto se puede deducir que en las muestras sinterizadas durante dos horas tanto en aire como en vacío, la porosidad empieza a ser eliminada a través de un aumento excesivo del tamaño de grano, lo cual no hace posible la obtención de ventanas ópticas con estos tiempos de sinterizado.

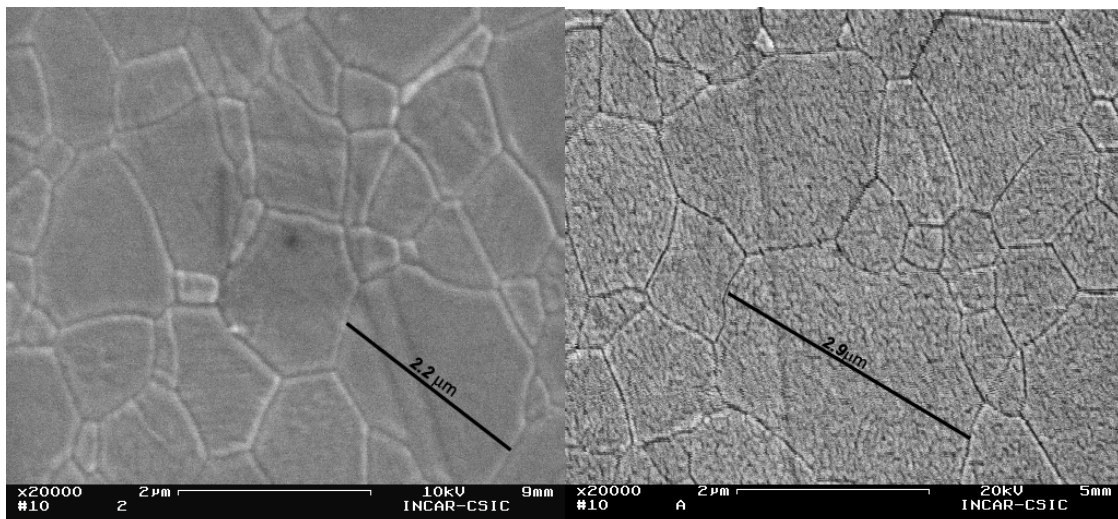


Figura 17. Imágenes de SEM de las muestras sinterizada durante 2 horas a 1500°C en vacío, izquierda, y en aire, derecha.

5.1.2.2. Caracterización óptica de muestras sinterizadas durante 50 horas

En el capítulo 4 se estudio el efecto de aumentar los tiempos de sinterización hasta 50 horas. Entre todas las muestras sinterizadas temperatura de sinterizado, las muestras sinterizadas a 1350°C las que mejor resultado de transmitancia han dado.

En la Figura 8 a), se puede observar que la transmitancia de la muestra sinterizada en vacío a 1350°C durante 50 horas mejora notablemente con respecto a los sinterizados durante 2 horas y también respecto a la muestra sinterizada en aire bajo las mismas condiciones. La muestra sinterizada en vacío es translúcida en el visible y una buena ventana en el infrarrojo, Figura 8 b). El efecto de la porosidad en el máximo de transmitancia en el infrarrojo es menor en el sinterizado en vacío, $T=82\%$, frente $T=76\%$ en el sinterizado aire

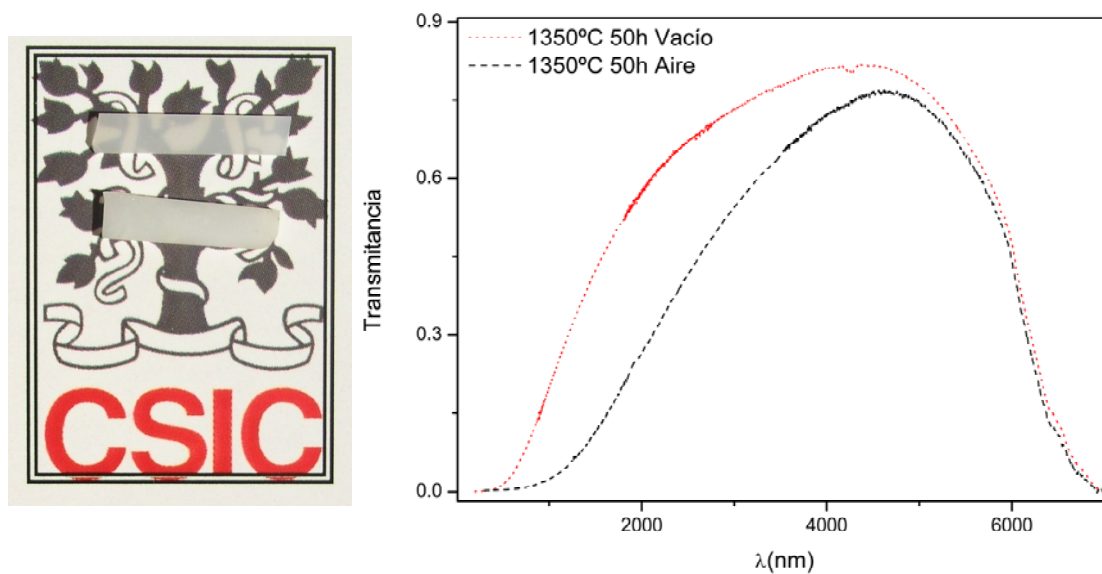


Figura 18. a) Aspecto exterior de las muestras sinterizadas durante 50 horas a 1350°C en vacío, arriba, y en aire, abajo. b) Espectros de transmitancia de las muestras.

En la representación de λ^{-2} frente a absorbancia se puede observar el rango lineal en ambas muestras para longitudes de onda largas y la saturación en longitudes cortas (Figura 19).

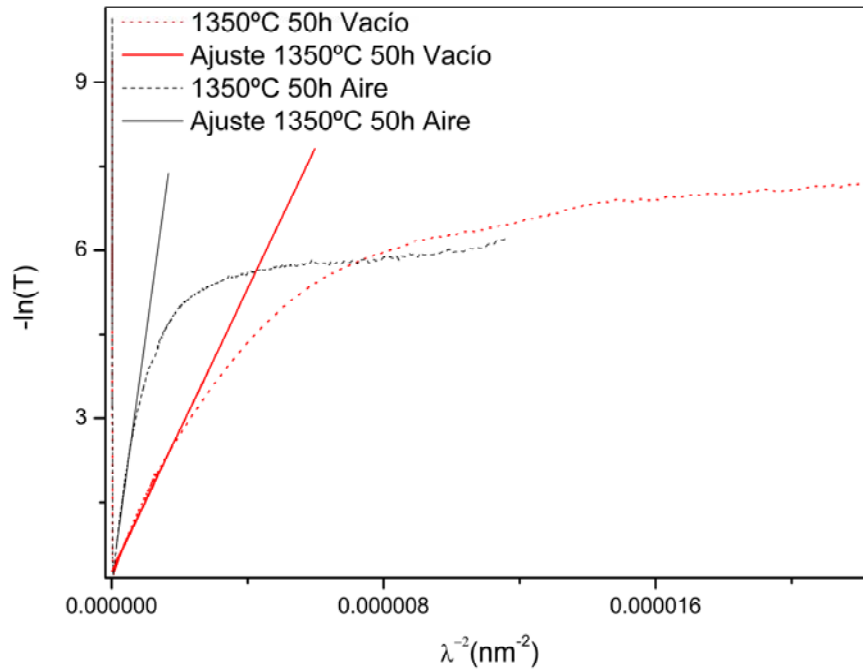


Figura 19. Representación de λ^{-2} frente a $-\ln(T)$ para la muestra sinterizada durante 50 horas a 1350°C en vacío y en aire. La líneas continuas representan los ajustes lineales realizados.

En la Tabla II se muestran los datos usados para realizar el ajuste y el tamaño de grano obtenido.

Tabla II.

Muestra	$2 \cdot \langle ag \rangle$ (nm)	d(mm)	α	ξ (deg)	Par. Text.
Vacío 50h 1350°C	1900	1.177	0.29	45.8	0.98
Aire 50h 1350°C	2100	1.177	0.9	76	0.98

En este caso se ha realizado el ajuste a partir del tamaño de grano máximo medido, obteniendo como resultado el ángulo de texturación. Los resultados obtenidos para la muestra sinterizada en vacío muestran una ligera orientación en concordancia con los datos obtenidos mediante RX. Sin embargo la muestra sinterizada en aire a pesar de cumplir la linealidad en cierto rango de longitudes de onda, el resultado obtenido de tamaños de grano mediante el ajuste lineal es incorrecto, ya que difiere en gran medida del parámetro de textura medido a través de RX. Esto es debido a que para un pequeño rango de tamaños de poro muy específicos $150 > r > 200$ nm, el scattering de luz sigue una tendencia de λ^{-2} con la absorbancia, dominando este proceso sobre la contribución del scattering de grano.

Para determinar el rango de validez del ajuste lineal fue necesario estudiar el valor del corte de la ordenada en el origen del ajuste lineal, $\ln(\Gamma_0)$, en esta zona espectral $\lambda \gg d$, con lo que el scattering es despreciable y es igual a $\ln(1-R)$, siendo R la reflectancia para el material sin defectos. La muestra sinterizada en aire a 1500°C durante 2 horas, satisface el ajuste lineal a pesar de tener cierto grado de porosidad, el corte en la ordenada es de $T_0=0.77$, por otro lado la muestra sinterizada en aire durante 50 horas, tiene un valor de $T_0=0.73$, por tanto, se puede establecer como condición necesaria para obtener un ajuste lineal válido al modelo RGD la obtención de un valor de corte en las ordenadas de $T_0 > 0.76$.

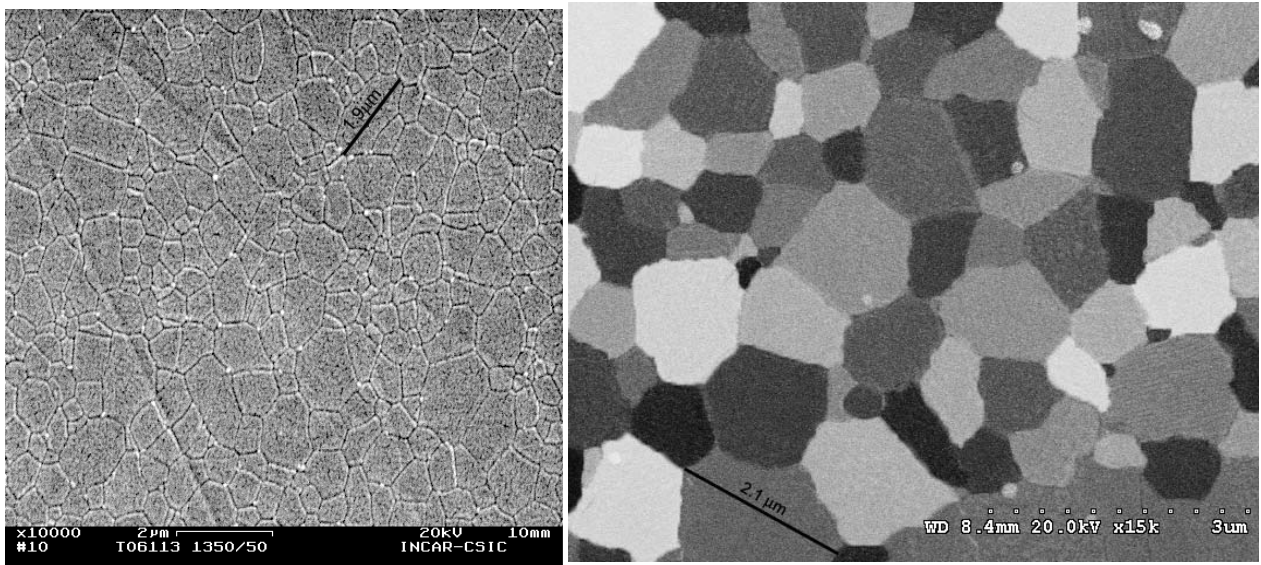


Figura 20. Imágenes de MEB de la muestra sinterizada durante 50 horas a 1350°C en vacío, izquierda, y en aire, derecha, en esta última se ensalzó el contraste para destacar los tamaños de grano.

Ninguna de las muestras sinterizadas durante 50 horas a mayor temperatura muestra una mejora en la transmitancia respecto a la muestra sinterizada a 1350°C en vacío, ya que tanto el tamaño de grano como el tamaño de poro tienen a crecer sin una reducción substancial de la porosidad. Por ello, se caracterizó el caso más extremo de los sinterizados a 50 horas, es decir un sinterizado a 1600°C en vacío. La transmitancia y translucidez de esta muestra se puede observar en la Figura 21.

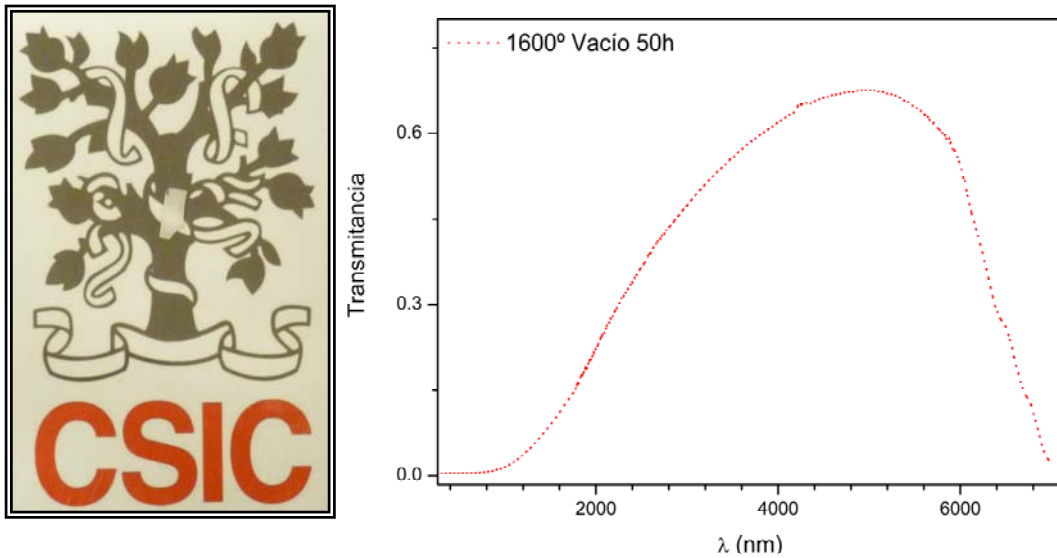


Figura 21. a) Aspecto exterior de la muestra sinterizada durante 50 horas a 1600°C en vacío. b) Espectro de transmitancia de la muestra.

En esta muestra se pueden detectar dos regímenes de scattering de luz, el producido por grano a longitudes de onda largas y a longitudes de onda corta el producido por difracción anómala debido a tamaños de grano grande (Figura 21).

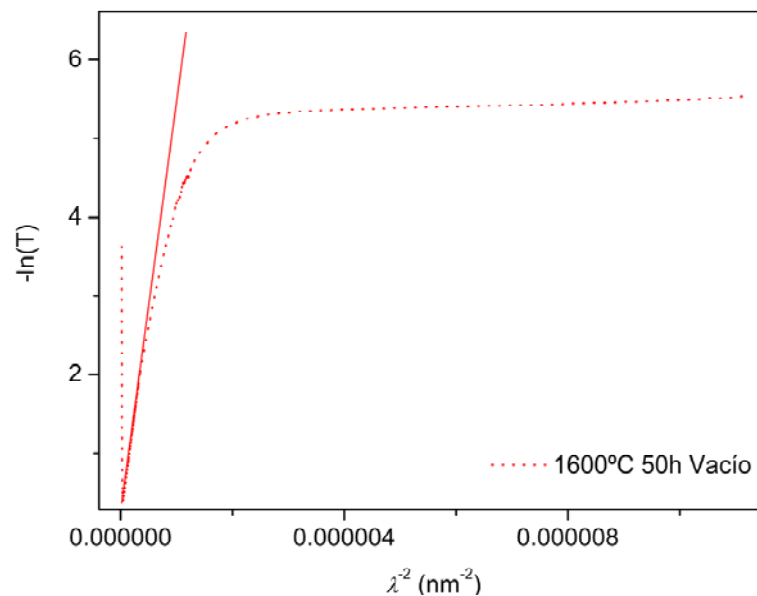


Figura 22. Representación de λ^{-2} frente a $-\ln(I)$ para la muestra sinterizada durante 50 horas a 1600°C en vacío. La líneas continuas representan los ajustes lineales realizados.

Los datos del ajuste lineal realizado se muestran en la tabla III.

Tabla III.

Muestra	$2 \cdot \langle ag \rangle$ (nm)	d(mm)	α	ξ (deg)	Par. Text.
Vacío 50h 1600°C	30000	0.75	0.141	35.5	0.767

En este caso se ha realizado el ajuste a partir del tamaño de grano máximo medido, obteniendo como resultado el ángulo de texturación. El resultado obtenido de orientación de la muestra es satisfactorio respecto al medido por RX. Gracias a la introducción del parámetro de textura en el modelo RGD propuesto es posible estudiar el scattering de luz de muestras con tamaños de grano grandes donde el modelo estándar [9] falla ya que no tiene en cuenta que en muestras sinterizadas a alta temperatura, por encima de 1600°C se observa texturación[10].

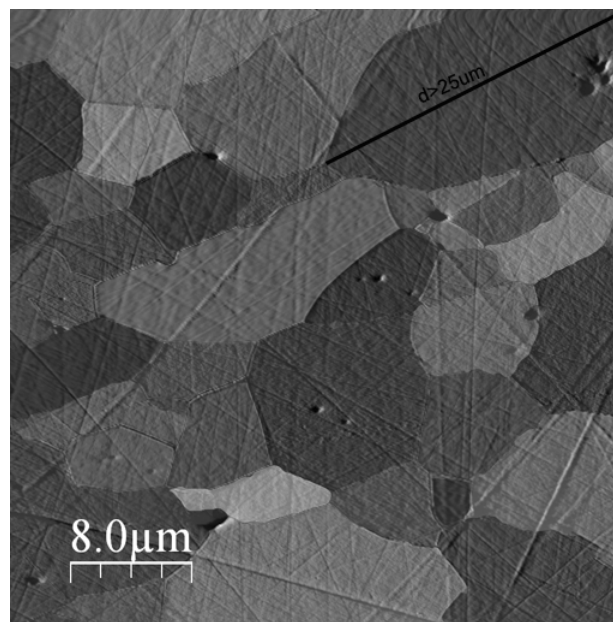


Figura 23. Imágen de AFM la muestra sinterizada durante 50 horas a 1600°C en vacío, sea ensalzado el contraste para destacar los tamaños de grano.

5.1.2.3. Caracterización óptica de muestras con tratamiento post-HIP

Como se puede observar en la Figura 24.a mediante la técnica post-HIP, se eliminó la porosidad de las muestras como así lo indican los máximos de transmitancia en el infrarrojo. Se puede observar la transparencia en el visible de las muestras en la Figura 1 y Figura 24.a.

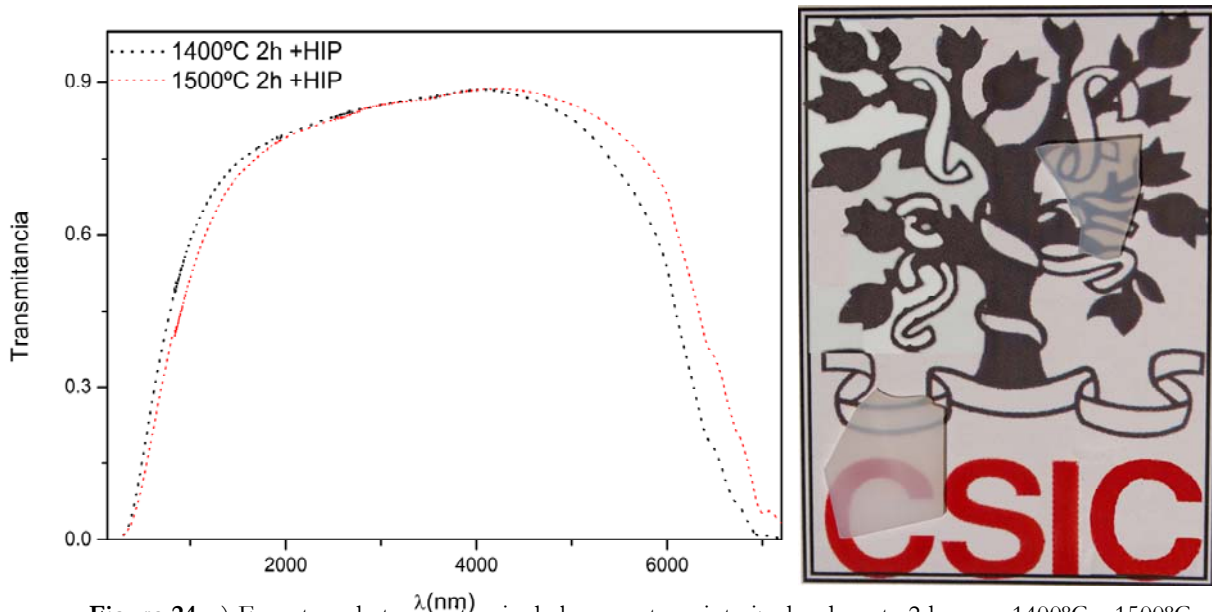


Figura 24. a) Espectros de transmitancia de las muestras sinterizadas durante 2 horas a 1400°C y 1500°C en vacío con tratamiento post-HIP. b) Aspecto exterior de las muestras.

Todas las muestras sobre las que se han realizado tratamiento post-HIP muestran una clara linealidad en la representación, de λ^{-2} frente a $-\ln(T)$ (Figura 2.a y Figura 25).

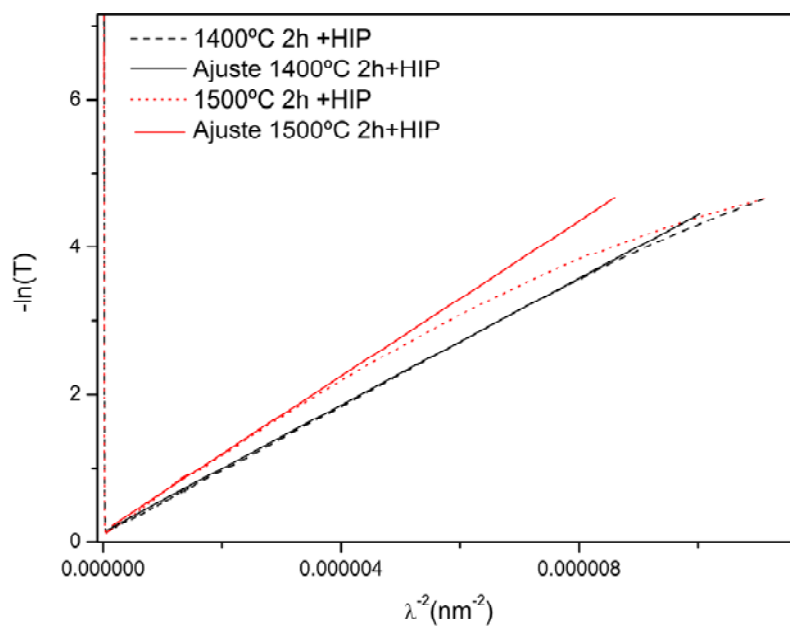


Figura 25. Representación de λ^{-2} frente a $-\ln(T)$ para muestras sinterizadas durante 2 horas a 1400°C y 1500°C en vacío con tratamiento post-HIP. La líneas continuas representan los ajustes lineales realizados.

Tabla IV.

Muestra	$2 \cdot \langle ag \rangle$ (nm)	d(mm)	α	ξ (deg)	Par. Text.
2h 1350°C+HIP	780	1.3	0.21	40.25	0.9
2h 1400°C+HIP	1090	1	0.21	40.25	0.9
2h 1500°C+HIP	2650	0.59	0.18	38.48	0.88

Los datos ajustados presentan un buen grado de concordancia con los datos microestructurales (Figura 2.b y Figura 26).

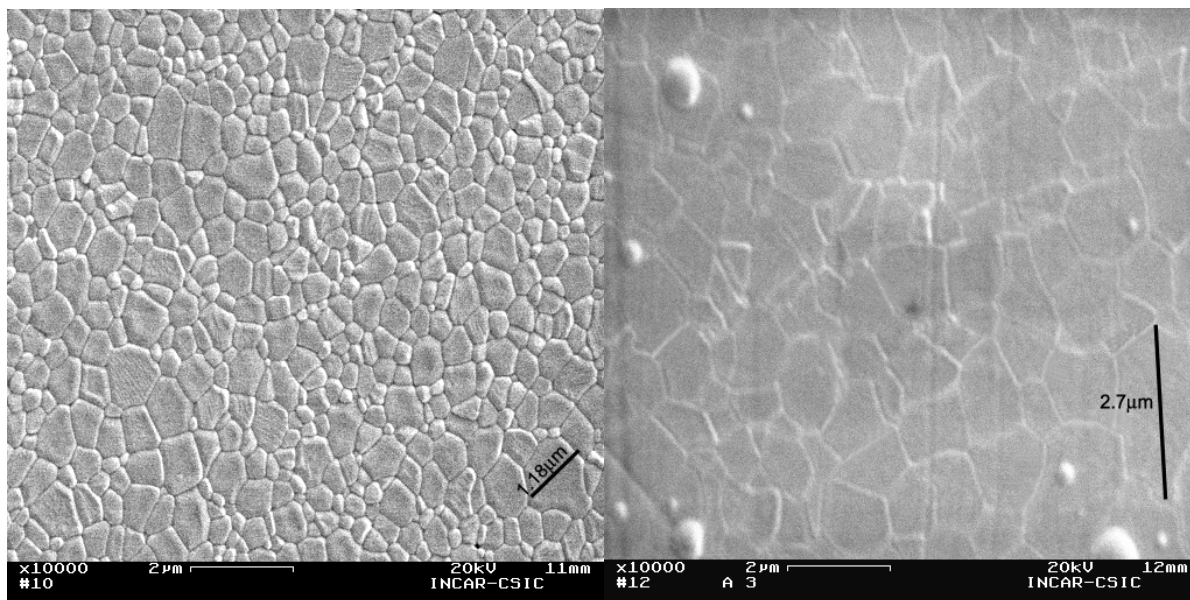


Figura 26. Imágenes de SEM de las muestras sinterizadas durante 2 horas: a) 1400°C y b) 1500°C en vacío con tratamiento post-HIP

A partir del cálculo del coeficiente de absorción, a una longitud de onda de 500nm para las diferentes muestras sinterizadas con tratamiento post-HIP, se puede observar como a medida que aumenta el tamaño de grano aumenta el valor del coeficiente de absorción (Figura 27). Pero si la transmitancia se comportase como el modelo estándar de scattering RGD, la absorción aumentaría linealmente con el tamaño de grano. Así que absorción de las muestras tiene que depender del valor de la orientación, como se puede observar en la Figura 28, en la que se han representado los valores de las orientaciones medidas ópticamente y mediante RX.

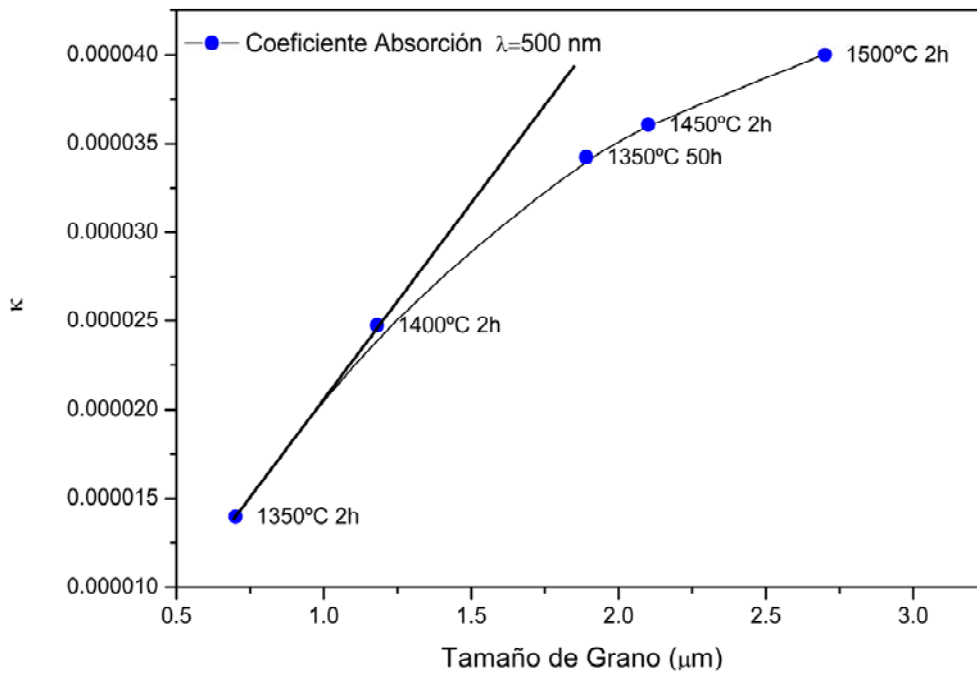


Figura 27. Coeficiente de absorción frente a tamaño de grano de muestras con tratamiento post-HIP

El desvío de la linealidad que se observa en la Figura 27 no se puede achacar a la porosidad, el coeficiente de absorción tendería a aumentar con ella no a disminuir, ya que las muestras presinterizadas a bajas temperaturas deberían de tener menor porosidad que a altas, ya que la cantidad de poros intragranulares es mayor a temperaturas altas de presinterizado.

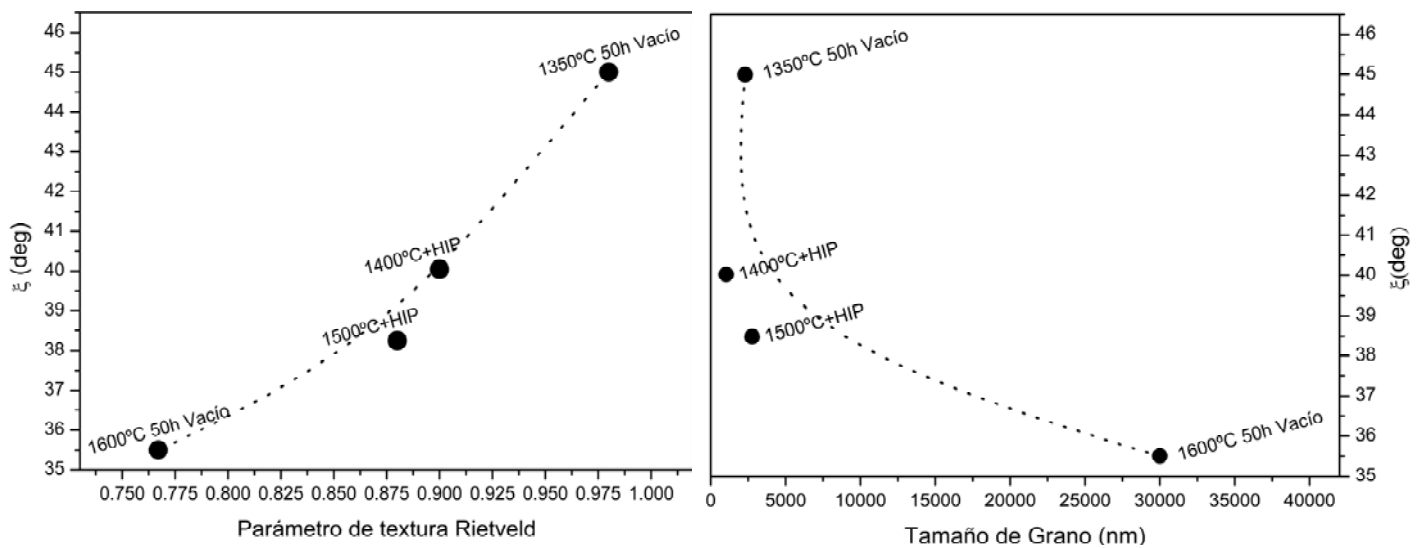


Figura 28. Representación valores de textura óptica y de RX para diferentes muestras.

5.1.2.4. Condiciones óptimas de sinterización

Como resumen de los casos analizados anteriormente se puede concluir que mediante el sinterizado durante 50 horas a una temperatura cercana a la velocidad de máxima contracción en vacío, 1350°C, es posible conseguir muestras transparentes al infrarrojo y traslucidas al visible. Con este sinterizado se consigue reducir la porosidad sin que el tamaño de grano medio sea mayor que la micra.

Por otra parte mediante el tratamiento post-HIP sobre la muestra sinterizada durante 2 horas a 1350°C en vacío se consiguió la mayor transmitancia. Mediante este tratamiento se consigue eliminar la porosidad manteniendo un tamaño de grano pequeño. En la Figura 29 se puede observar la transparencia de la muestra.



Figura 29. Aspecto exterior de las muestras sinterizadas durante 2 horas a 1350°C en vacío con tratamiento post-HIP

5.2. PROPIEDADES MECÁNICAS

5.2.1. INTRODUCCIÓN

Como vimos en la introducción las ventanas ópticas se utilizan como elementos de protección en industrias tan diversas como la aeroespacial, iluminación de alta potencia, blindaje etc. Los requerimientos mecánicos para las ventanas ópticas en la mayoría de estas aplicaciones son alta dureza y buena resistencia a la fractura. En este sentido, y aunque de forma muy breve, se ha estudiado la dureza Vickers y la resistencia a la flexión de los materiales.

5.2.2. DUREZA VICKERS Y RESISTENCIA A LA FLEXIÓN

Los valores de dureza se determinaron mediante el ensayo de indentación Vickers, tal y como se describe en el apartado 2.2.6.1 del capítulo 2. Las indentaciones [11] se realizaron sobre una superficie pulida de las muestras, perfectamente plano-paralelas y aplicando cargas de 500g, manteniéndose la carga durante un tiempo de 10 segundos. Bajo estas condiciones se obtuvieron huellas sin desconchamientos.

En la Figura 30 se puede observar como la dureza de las muestras con densidades superiores al 99% responden a la ley de Hall-Petch, la dureza depende del tamaño de grano. Los ejemplos más claros son la muestra sinterizada a 1350°C con tratamiento post HIP que presenta la mayor dureza de todas las muestras y la muestra sinterizada a 1450°C durante 50 horas en aire en que se puede observar la caída en la dureza debido a su mayor tamaño de grano.

Para el caso de las muestras con densidades inferiores al 99%, la dureza depende de la porosidad según la regla de las mezclas, estos son los casos de las muestras sinterizadas a 1350°C durante 2 horas en aire y en vacío. La muestra sinterizada en vacío tiene menor dureza a pesar de tener menor tamaño de grano.

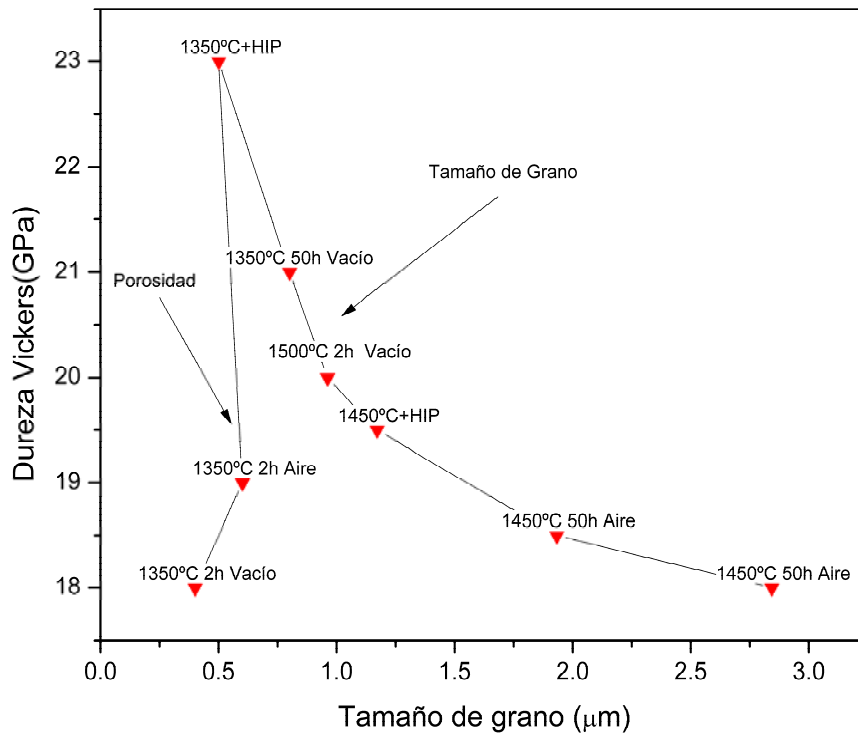


Figura 30. Dureza Vickers frente a tamaño de grano

Relacionando la dureza con las propiedades ópticas, se puede observar que para los sinterizados convencionales la muestra con mejor dureza es la muestra con mejor transmitancias, es decir la sinterizada a 1350°C durante 50horas en vacío, con 21GPa. El mismo hecho se puede constatar para las muestras con tratamiento post-HIP, la muestra más transparente es la que tiene la mayor dureza de todas 23 GPa. Las durezas obtenidas en estos dos materiales los validan para ser usados en las aplicaciones propuestas en la introducción.

Del mismo modo se caracterizo la resistencia a la flexión de la muestra con mejores propiedades ópticas pero sinterizada solo mediante técnicas convencionales obteniendo un valor de 700MPa. Este valor es muy alto para haber sido realizada sin tratamiento post-HIP.

Como se ha podido ver la dureza es una propiedad mecánica dependiente del tamaño de grano y número de defectos, por lo tanto cuanto más transparente es el material mejores propiedades mecánicas posee.

5.3. BIBLIOGRAFÍA

1. Krell, A., et al., *Transparent sintered corundum with high hardness and strength*. Journal of the American Ceramic Society, 2003. **86**(1): p. 12-18.
2. Wei, G.C. and W.H. Rhodes, *Sintering of translucent alumina in a nitrogen-hydrogen gas atmosphere*. Journal of the American Ceramic Society, 2000. **83**(7): p. 1641-1648.
3. Stuer, M., et al., *Transparent polycrystalline alumina using spark plasma sintering: Effect of Mg, Y and La doping*. Journal of the European Ceramic Society, 2010. **30**(6): p. 1335-1343.
4. Mätzler, C., *MATLAB Functions for Mie Scattering and Absorption*. Institut für Angewandte Physik, 2002. **2002-08**.
5. Bohren, C.F., ed. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. ed. Wiley. 1983.
6. Jones, A., *Light scattering for particle characterization*. Progress in energy and combustion science, 1999. **25**(1): p. 1-53.
7. Hulst, H.C.H.C.v.d., *Light scattering by small particles*.
8. Dollase, W.A., *CORRECTION OF INTENSITIES FOR PREFERRED ORIENTATION IN POWDER DIFFRACTOMETRY - APPLICATION OF THE MARCH MODEL*. Journal of Applied Crystallography, 1986. **19**: p. 267-272.
9. Apetz, R. and M.P.B. van Bruggen, *Transparent Alumina: A Light-Scattering Model*. Journal of the American Ceramic Society, 2003. **86**(3): p. 480-486.
10. Guilmeau, E., et al., *Rietveld Texture Analysis of Alumina Ceramics by Neutron Diffraction*. Chemistry of Materials, 2004. **17**(1): p. 102-106.

11. Quinn, J.B., *Indentation brittleness of ceramic: a fresh approach*. J. Mater. Sci., 1997. **32**: p. 4431-4346.

Capítulo 6

Conclusiones

6. CONCLUSIONES

En función de los objetivos iniciales de este trabajo, fabricación de ventanas cerámicas de alúmina transparentes, se han obtenido los siguientes resultados:

- 1) Se han optimizado los parámetros de procesamiento de suspensiones cerámicas de alúmina con diferentes tamaños de grano: las mejores condiciones de procesamiento se dieron en suspensiones con alto contenido en sólidos que permitieron obtener cuerpos en verde de alta densidad y homogéneos
- 2) Se ha implementado una nueva técnica de sinterización en alto vacío. Gracias a este proceso se han evitado contaminaciones, se minimizó la presencia de poros intragranulares y se inhibió el crecimiento de grano respecto a la sinterización en aire.
- 3) Se han estudiado los factores que afectan al crecimiento de grano de alúmina nanométrica y la repercusión de estas diferentes microestructuras en sus propiedades ópticas y mecánicas.
- 4) Se han obtenido ventanas transparentes al infrarrojo y translúcidas en el visible con buenas propiedades mecánicas mediante la sinterización en alto vacío. Siendo las condiciones óptimas de sinterización temperatura cercana a la velocidad de máxima contracción y largos periodos de tiempo
- 5) Mediante la aplicación de un tratamiento post-HIP se han mejorado las propiedades ópticas y mecánicas de las ventanas consiguiéndose la transparencia en el visible.
- 6) Se ha desarrollado un modelo teórico para el scattering producido por granos anisotrópicos basado en el modelo de Rayleigh-Gans-Debye Este modelo teórico tiene en cuenta la orientación o textura de los granos de alúmina en el scattering de luz.
- 7) Se ha verificado experimentalmente el modelo teórico con las muestras obtenidas
- 8) Dado que el modelo predice un incremento notable de la transparencia debido a la texturación, se ha implementado una técnica de colado de suspensiones cerámicas de alúmina en altos campos magnéticos. Los cuerpos en verde obtenidos mediante esta técnica presentan una orientación preferencial con el eje c perpendicular a la superficie de la muestra.

Publicaciones

PUBLICACIONES DERIVADAS DE LA MEMORIA

- 1) **On the transparency of nanostructured alumina: Rayleigh-Gans model for anisotropic spheres.**:Pecharroman Carlos; Mata-Osoro Gustavo; Diaz L. Antonio; et al.
Source: OPTICS EXPRESS Volume: 17 Issue: 8 Pages: 6899-6912 Published: APR 13 2009

- 2) **Transparent Alumina/Ceria Nanocomposites By Spark Plasma Sintering.**
Author(s): Alvarez-Clemares Isabel; Mata-Osoro Gustavo; Fernandez Adolfo; et al.
Source: ADVANCED ENGINEERING MATERIALS Volume: 12 Issue: 11 Pages: 1154-1160

- 3) **Ceria doped alumina by Spark Plasma Sintering for optical applications,**
Alvarez-Clemares Isabel; Mata-Osoro Gustavo; Fernandez Adolfo; et al. Source: Journal of the European Ceramic Society (Submitted)

- 4) **"Transparent alumina by vacuum sintering"** Mata-Osoro Gustavo; Moya , Serafin, Pecharroman, Carlos. *Source: Journal of the European Ceramic Society (Submitted)*

